Elektronische Eigenschaften von Niob- und Tantalpentoxidschichten in MOM-Tunnelkontakten

DISSERTATION
zur
Erlangung des Grades
Doktor-Ingenieur
der
Abteilung für Elektrotechnik
an der Ruhr-Universität Bochum

von
Horst-Dieter Ekrut
Essen-Steele

Bochum 1983

UNIV.
LIBRARY
CAL.

Elektronische Eigenschaften von Niob- und Tantalpentoxidschichten in MOM-Tunnelkontakten

DISSERTATION

zur

Erlangung des Grades

Doktor-Ingenieur

der

Abteilung für Elektrotechnik
an der Ruhr-Universität Bochum

von

Horst-Dieter Ekrut

Essen-Steele

Bochum 1983

Dissertation eingereicht am: 26.08.1983

Tag der mündlichen Prüfung: 04.11.1983

Referent: Prof. Dr. A. Hahn

Korreferent: Prof. Dr. Dr. B. G. Bosch

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
1.1 Problemstellung und Ergebnisse	5
1.2 Theoretische Grundlagen	8
1.2.1 Metall-Isolator-Metall Tunneln	8
1.2.2 Der Metall-Isolator Kontakt	12
2. Präparation der Tunnelkontakte	17
3. Messung der Leitwert-Spannungskennlinien	20
3.1 Meßaufbau	20
3.2 Ergebnisse	20
3.2.1 Hintergrundleitwert	21
3.2.2 Kennlinienstrukturen	26
4. Messung der Elektronenaustrittsarbeit	34
4.1 Erläuterung des Meßprinzips und Darstellung des realisierten Meßaufbaus	34
4.1.1 Meßprinzip	34
4.1.2 Meßaufbau	35
4.2 Durchführung der Messungen und Ergebnisse	39
4.2.1 Probenvorbereitung	39
4.2.2 Die Austrittsarbeit der sauberen Oberfläche	41
4.2.3 Änderung der Austrittsarbeit bei Sauerstoffaufnahme	43
5. Auswertung und Diskussion der Ergebnisse	50
5.1 Die Polaritätsabhängigkeit des Tunnelleitwerts	50
5.1.1 Versagen des Ein-Band Modells	51
5.1.2 Kennlinienasymmetrie und Zwei-Band Modell	53
5.2 Auswertung der Kennlinien im Zwei-Band Modell	60
5.2.1 Luftoxidierte Kontakte	60

Seite

5.2.2 Plasmaoxidierte Kontakte 64
5.2.3 Diskussion 65
5.3 Grobe Nullpunktsanomalie 68
5.3.1 Theoretische Deutung 68
5.3.2 Versuch einer quantitativen Diskussion 71
5.4 Zusammenfassung 76
Literaturverzeichnis 79

1. Einleitung

Auf den Oberflächen vieler Metalle bildet sich bei Kontakt mit Sauerstoff schon bei Raumtemperatur eine dünne Oxidschicht, die das Metall einerseits vor der weiteren Oxidation schützt, andererseits noch so dünn ist, daß nach Aufbringen einer Gegenelektrode aufgrund des Tunneleffekts ein Elektronenstrom fließen kann. Diese, vor allem für das Aluminium, schon länger bekannte Tatsache bildet eine der Möglichkeiten zur Herstellung von Metall/Oxid/Metall (MOM) Tunnelkontakten. Bei einem anderen, heute vielfach angewendeten Verfahren zur Erzeugung dünner, als Tunnelbarrieren geeigneter Oxidschichten erfolgt die Oxidation der Metalloberflächen in einer Sauerstoffglimmentladung.

Neben einigen allgemein theoretischen Arbeiten über Tunneln in MOM Kontakten [1-11] gibt es in der Literatur vor allem sehr viele Berichte über Anwendungen [12]. Im Vergleich dazu findet man nur wenige experimentelle Untersuchungen, die sich mit den Eigenschaften der jeweils als Tunnelbarriere verwendeten Oxidschicht und ihrem Einfluß auf den Tunnelstrom beschäftigen. Dies ist offensichtlich auf die besonders günstige Situation bei der Verwendung von Tunnelkontakten auf Aluminiumbasis zurückzuführen, deren Präparation sich als sehr unproblematisch erweist, so daß für die meisten Anwendungen Kontakte mit Al_2O_3 als Tunnelbarriere eingesetzt werden. In den verschiedenen Arbeiten, die sich mit den elektronischen Eigenschaften der Aluminiumoxidschicht als Tunnelbarriere beschäftigen [13-24], wird daher nur wenig über systematische Untersuchungen berichtet, die zu einem auch allgemein besseren Verständnis des Tunnelstroms in MOM Kontakten beitragen.

Eine generell andere Situation besteht bei Tunnelkontakten auf den Übergangsmetallen Tantal und Niob, bei denen sich die Herstellung einer Tunnelbarriere durch Oxidation ihrer Oberfläche als wesentlich problematischer erweist [25,40]. Das dennoch starke Interesse an diesen Tunnelkontakten ist einerseits auf

UNIV. LEIDEN

ihre Anwendung bei der Untersuchung der zur Supraleitung führenden Mechanismen in Niob und Tantal und andererseits auf die besondere Bedeutung des Niob bei der Herstellung von Josephsonkontakten [26] zurückzuführen. Aus diesem Grund besteht ein über das an den physikalischen Grundlagen hinausgehendes Interesse an den elektronischen Eigenschaften von Niob- und Tantalpentoxid und ihrer Eignung zur Anwendung als Tunnelbarriere in MOM Tunnelkontakten.

Von den speziellen Ansprüchen an einen Tunnelkontakt, die sich erst im Zusammenhang mit den verschiedenen Anwendungen ergeben, zunächst abgesehen, wird man sinngemäß von einem 'idealen' Tunnelkontakt erwarten, daß der Elektronentransport zwischen den beiden Metallelektroden nur über den Tunneleffekt erfolgt. Eine weitere Forderung entsteht dann dadurch, daß es für viele Anwendungen günstig ist, wenn der Tunnelleitwert nicht von der Spannung abhängt. Ein ohm'sches Verhalten des Tunnelleitwerts folgt, zumindest für kleine Spannungen, aus einfachen Modellvorstellungen, die man z.B. in der Lehrbuchliteratur zur Erklärung der Kennlinienstrukturen mit supraleitenden Elektroden findet [27]. In diesem Modell, zu dessen Erläuterung die Abb. 1 dient, sind die beiden Metallelektroden über die Tunnelbarriere elektronisch schwach miteinander gekoppelt. Im spannungslosen Zustand liegen die beiden Ferminiveaus energetisch auf gleicher Höhe und es fließt kein Strom. Für den Fall zweier normalleitender Metallelektroden steigt dann durch das Anlegen einer Spannung U die Anzahl der Elektronen, die aus besetzten Zuständen der einen Metallelektrode in unbesetzte der anderen tunneln können, proportional zur anliegenden Spannung. Unter der Annahme, daß alle anderen, den Tunnelstrom bestimmenden Größen auf der betrachteten Spannungsskala konstant bleiben, folgt dann ein spannungsunabhängiger Tunnelleitwert.

Der tatsächlich gemessene Leitwert G(U) eines realen Tunnelkontakts weicht aus sehr unterschiedlichen Gründen von der einfachen Idealisierung eines konstanten, spannungsunabhängigen

Leitwerts G_o ab. Zunächst beobachtet man in vielen Fällen einen häufig gegenüber dem Spannungsnullpunkt asymmetrischen, im übrigen nahezu quadratischen Anstieg des Leitwerts $G(U) = G(o)\,[1 + (U-U_o)^2/U^{*2}]$ mit der Spannung, der sich auf die Verformung der Potentialbarriere durch das von außen anliegende Potential zurückführen läßt. Die Asymmetrie der Kennlinie, in der angegebenen Interpolationsformel durch $U_o \neq 0$ charakterisiert, wird dabei durch ein inneres Feld in der Oxidbarriere erklärt, das auch ohne anliegende äußere Spannung bereits vorhanden ist [28]. Die Variation des Leitwerts auf einer groben Spannungsskala von typisch 1 V wird zur Unterscheidung von feineren, quasi aufgesetzten Details als 'Hintergrundleitfähigkeit' (background conductance) bezeichnet.

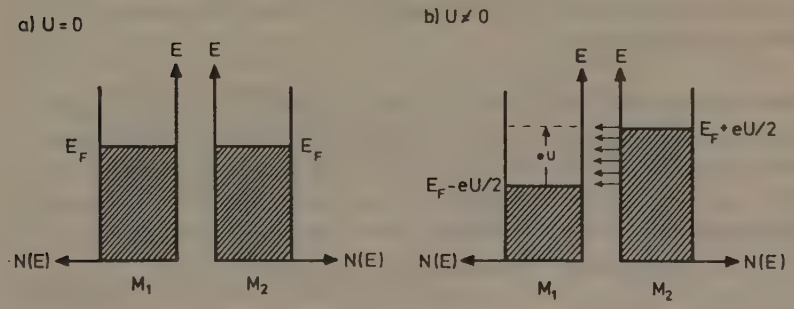


Abb. 1 Modell eines MOM Tunnelkontakts

a) U = O: Die Fermienergien beider Metalle befinden sich auf gleichem Nieveau.

b) U ≠ O: Die Lage der Fermienergien ist um eU gegeneinander verschoben. Die Zahl der Elektronen, die aus besetzten Zuständen in M_2 in unbesetzte Zustände von M_1 tunneln können, steigt proportional mit U an.

Zwei häufig zu beobachtende Kennlinienanomalien, die um U = O herum auftreten, werden in der Literatur meist im Zusammenhang mit lokalisierten Elektronenzuständen diskutiert, die sich in oder in der Nähe der Tunnelbarriere befinden. Die von beiden schmalere, auf einer Spannungsskala von typisch 1 mV zu beobachtende und meist weniger ausgeprägte Nullpunktsanomalie hat die Form eines Leitwertmaximums und entsteht durch Spin-Flip Streuungen an paramagnetischen Momenten, die sich in einer der Grenzschichten am Rande der Tunnelbarriere befinden [29]. Als ausgeprägtes Leitwertminimum tritt die zweite Nullpunktsanomalie auf, die in der Literatur unterschiedlich, teils durch zweistufiges Tunneln über einen Elektronenzustand innerhalb der Barriere [30], teils durch ein Minimum in der Zustandsdichte bei der Fermienergie erklärt wird [31,32]. Zur Unterscheidung dieser beiden Anomalien wird im folgenden Text die erstgenannte als feine und die zweite als grobe Nullpunktsanomalie angesprochen.

Weitere zahlreiche Strukturen in den Kennlinien, die bei unterschiedlichen Spannungen bis in den Bereich von 0,5 V auftreten, lassen sich auf inelastische Beiträge zum Tunnelleitwert zurückführen, wobei die Elektronen einen Teil ihrer Energie durch Schwingungsanregung von Molekülen, die als Verunreinigungen in der Oxidschicht meist vorhanden sind, verlieren [35].

Die hier beschriebenen Effekte, die schon an unterschiedlichen Tunnelkontakten beobachtet wurden, treten auch bei den in dieser Arbeit untersuchten Kontakten auf Tantal und Niob auf. Die Abb. 2 zeigt dazu, als gleichzeitig zur Erläuterung dienendes Beispiel, die Kennlinie eines $Nb/Nb_2O_5/Ag$ Tunnelkontaktes. Während die hier dargestellten Kennlinienbesonderheiten bereits für den normalleitenden Zustand eines Tunnelkontakts typisch sind, treten weitere charakteristische Strukturen auf, wenn eine oder beide Metallelektroden supraleitend sind.

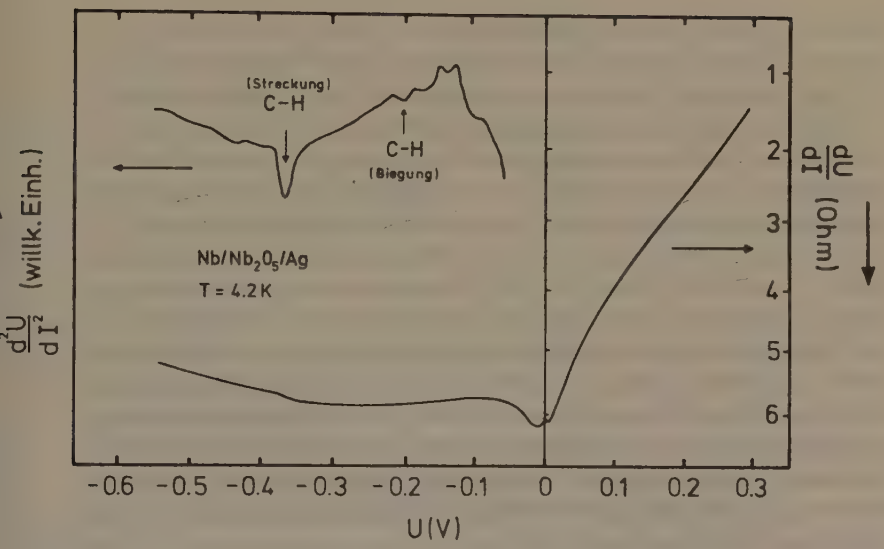


Abb. 2 Differentieller Widerstand eines $Nb/Nb_2O_5/Ag$ Tunnelkontakts als Funktion der Spannung: Zur Erläuterung der Variation des Hintergrundleitwerts mit "aufgesetzten" Strukturen. Positives U bedeutet Niob positiv.

1.1 Problemstellung und Ergebnisse

Zu den Anwendungen von MOM-Tunnelkontakten gehört insbesondere auch die Untersuchung von Supraleitern. Hier können durch Messung des Tunnelstroms eines Metall/Oxid/Supraleiter Kontakts die Energielücke und phononeninduzierte Strukturen im Anregungsspektrum der Quasiteilchen direkt nachgewiesen werden [34]. Entsprechende Messungen zur Klärung ihrer Eigenschaften als Supraleiter sind auch an Tantal und Niob sowohl von anderen Autoren [35-42] als auch in der Bochumer Arbeitsgruppe durchgeführt worden [43,52].

Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen ergaben sich Abweichungen von theoretisch erwarteten Ergebnissen, für die als

mögliche Ursache unter anderem Unzulänglichkeiten der Oxidbarriere vermutet wurden. Von Rowell u.a. [42] wurde dazu kürzlich bemerkt, daß bei Kontakten auf Niob mit Niobpentoxid als Tunnelbarriere kein Hinweis dafür vorliegt, daß bei Spannungen U > 30 mV der Ladungsträgertransport über die Oxidschicht noch ein Tunnelstrom ist. Aus dieser speziellen Problemstellung, die zunächst Anlaß zu der vorliegenden Arbeit war, ergaben sich dann weitere Fragen bezüglich der bisher weitgehend ungeklärten elektronischen Eigenschaften realer Tunnelkontakte. Dazu wurden in der vorliegenden Arbeit Messungen der Leitwert-Spannungskennlinien an $Nb/Nb_2O_5/Ag$ und $Ta/Ta_2O_5/Ag$ Kontakten durchgeführt, die nach einem von Gärtner [25] entwickelten und in Kapitel 2 beschriebenen Präparationsverfahren hergestellt wurden. Im Vordergrund des Interesses stand dabei die Spannungsabhängigkeit des Hintergrundleitwerts, die sich durch die Verformung der Potentialschwelle infolge der anliegenden äußeren Spannung ergibt.

Bei diesen Untersuchungen wurde eine Polaritätsabhängigkeit des Tunnelleitwerts beobachtet, die in solcher Ausprägung bei MOM Tunneldioden bisher nur von $Al/Al_2O_5/Pb$-Kontakten bekannt war. Als ein wesentliches Ergebnis wird in dieser Arbeit gezeigt, daß eine so starke Kennlinienasymmetrie nur durch ein Modell zu verstehen ist, das die Bandstruktur des Isolators, d.h. die Endlichkeit der Energielücke und das Verschwinden der Dämpfung der Wellenfunktion an der Leitungs- und Valenzbandkante berücksichtigt.

Die ermittelten Ablösearbeiten für elektronische Anregungen vom Basismetall in das Leitungsband des Isolators liegen bei Tantal zwischen 0.6 und 1.9 eV, bei Niob zwischen 0.4 und 0.5 eV. Die entsprechende Ablösearbeit aus der Silberelektrode ist für die einzelnen Kontakte stark unterschiedlich und kann sowohl bei Kontakten auf Tantal wie auch auf Niob um bis zu 2 eV größer sein als auf der Basismetallseite.

In einem weiteren Punkt der vorliegenden Arbeit wird die grobe Nullpunktsanomalie als Elektrodeneffekt in der durch die Bildung der Oxidschicht stark gestörten Oberfläche des Übergangsmetalls diskutiert. Wegen ihrer Form als Minimum bei Spannung Null kann man aus der groben Nullpunktsanomalie auf ein Minimum in der Elektronenzustandsdichte bei der Fermienergie schließen, wie es aufgrund neuerer Theorien stark gestörter Metalle erwartet wird.

In Erweiterung der ursprünglichen Themenstellung wurde die Elektronenaustrittsarbeit der reinen Metalloberfläche und deren Änderung während der Oxidation gemessen. Diese im UHV durchgeführte Messung der Elektronenpotentiale freier und mit Sauerstoff begaster Oberflächen stellt eine präparativ besser beherrschbare Möglichkeit dar, die Kontaktpotentialeigenschaften an einem einfacheren System, als es im Fall von MOM Kontakten vorliegt, zu untersuchen. Von diesen Messungen wurde erwartet, daß sie auch in Hinsicht auf ein besseres Verständnis elektronischer Eigenschaften der Tunnelkontakte zusätzliche Erkenntnisse liefern.

Die Untersuchungen ergaben, daß die Austrittsarbeit der zunächst reinen, im UHV aus der Schmelze des Übergangsmetalls entstandenen Oberfläche von der Kristallorientierung abhängt. Nach erfolgter Oxidation ist diese Orientierungsabhängigkeit der Austrittsarbeit weitgehend aufgehoben. Aus der Zunahme der Austrittsarbeit durch die Oxidation findet man ein Oxidationspotential, mit dem Vorzeichen und Betrag des aus den Leitwert-Spannungskennlinien bestimmten Kontaktpotentials erklärt werden können.

1.2 Theoretische Grundlagen

1.2.1 Metall-Isolator-Metall-Tunneln

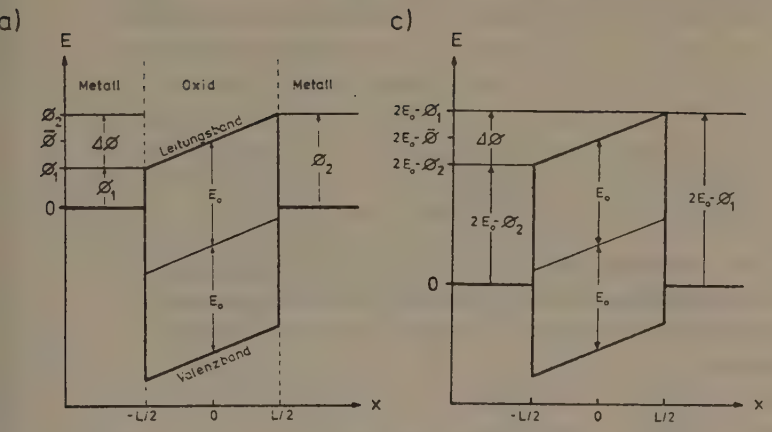
Die Oxidbarriere und deren Einfluß auf den Tunnelstrom, der auf einer typischen Spannungsskala von 1 V zu deutlichen Änderungen des Tunnelleitwerts führt, wird im folgenden durch eine eindimensionale, trapezförmige Potentialbarriere zwischen den beiden Metallelektroden dargestellt, wie bereits in einer früheren Arbeit [44] beschrieben wurde. Die für dieses Modell wesentlichen Elektronenpotentiale werden durch die Abb. 3a) erläutert.

Die Durchlässigkeit D einer solchen Potentialbarriere, bei der - wie in Abb. 3b) dargestellt - eine Spannung U anliegt, hängt für ein Elektron, das mit der Energie E auf die Potentialbarriere trifft, außer von E auch von der Form der Schwelle ab. Diese Form ändert sich mit der Spannung U. Für die Durchlässigkeit der Barriere bei einer Dicke L gilt

$$D(E,U) = C \exp\left[-2 L \bar{\kappa}\,(E,U)\right] \tag{1.1}$$

$$\text{mit} \quad \bar{\kappa}(E,U) = L^{-1} \int_{-L/2}^{L/2} \kappa\,(E,U,x)\,dx \tag{1.2}$$

Dabei ist κ die e^{tel}-Wertslänge der innerhalb der Energielücke des Isolators exponentiell gedämpften Wellenfunktion des Elektrons. Die im Prinzip ebenfalls von E und U abhängige Größe C ist von der Größenordnung 1. Ihr genauer Wert hängt von Einzelheiten der Anschlußbedingungen zwischen Wellenfunktion im Metall und in der Barriere ab, die für reale Tunnelkontakte schlecht genau präzisiert werden können. Die dadurch entstehende Unsicherheit ist für eine quantitative Diskussion jedoch ohne Bedeutung.



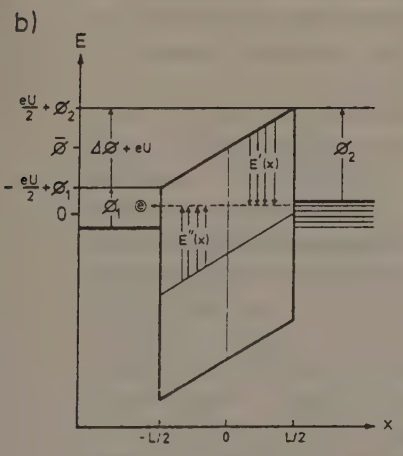


Abb. 3 Modell einer trapezförmigen Tunnelbarriere der Dicke L.

ϕ_1 und ϕ_2 sind die Ablösearbeiten für elektronische Anregung in das Leitungsband des Oxids an den jeweiligen Phasengrenzen.

$\Delta\phi = \phi_2 - \phi_1$ ist das Kontaktpotential, $\bar{\phi} = 1/2(\phi_1 + \phi_2)$ das mittlere Potential und $2\,E_o$ die Breite der Energielücke.

a) Für U = O und 'Tunneln näher am Leitungsband'.

b) Für U ≠ O, sonst wie a).

c) Für U = O und 'Tunneln näher am Valenzband'.

Sei nun e S_o F dE der Beitrag der Elektronen aus dem Energieintervall dE zur Elektronenstromdichte aus dem Metall auf die Fläche F der Tunnelbarriere, wobei e die Elementarladung ist, so erhält man bei T = O für den Tunnelstrom I bei anliegender Spannung U

$$I(U) = \int_{-eU/2}^{eU/2} e\, F\, S_o\, D\,(E,U)\, dE \qquad (1.3)$$

Betrachtet man zunächst nur Energien in der Nähe des Leitungsbandes, so kann der Zusammenhang zwischen dem die Dämpfung der Wellenfunktion bestimmenden κ und E' durch die quadratische Relation

$$\kappa^2\,(E') = \frac{2\,m^*}{\hbar^2}\,E' \quad \text{(eff. Masse Näherung)} \qquad (1.4)$$

beschrieben werden, wobei $E'(x)$ der energetische Abstand zum Leitungsband ist (Abb. 3b)). Diese Beziehung ist als analytische Fortsetzung der Energie-Wellenzahl-Beziehung aus dem Leitungsband in die Energielücke hinein zu verstehen. Gegenüber der entsprechenden Relation beim Tunneln durchs Vakuum unterscheidet sich (1.4) formal nur durch die, den Einfluß des Ionengitters berücksichtigende Einführung einer effektiven Masse m^*.

Der Zusammenhang zwischen $E'(x)$ und der Elektronenenergie E ist nach Abb. 3b) bei gegebenem Kontaktpotential und gegebener äußerer Spannung gegeben durch

$$E'(x) = \overline{\varphi} + \frac{x}{L}\,(\Delta\varphi + eU) - E \qquad (1.5)$$

Damit kann der Tunnelstrom mit Hilfe der Gl. (1.1) - (1.5) berechnet werden. Das so beschriebene Modell ist häufig in der

Literatur zur Diskussion von MOM Tunnelkontakten angewandt worden [13-19]. Im folgenden wird es als Ein-Band Modell einer Trapezschwelle bezeichnet.

Die Gültigkeit der effektive Masse Näherung Gl. (1.4) setzt voraus, daß die Energie E'(x) für alle x klein ist im Vergleich zur Energielücke des Isolators. Die einfachste Möglichkeit einer Verallgemeinerung dieser Beziehung, in der das Verschwinden der Dämpfung an beiden Bandrändern berücksichtigt wird, ist durch die Franz'sche Relation [45]

$$\kappa\,(E'') = \kappa_M \left[1 - \left(\frac{E''}{E_o}\right)^2\right]^{1/2} \tag{1.6}$$

mit

$$\kappa_M = \left[\frac{2\,m^*}{\hbar^2} \cdot \frac{E_o}{2}\right]^{1/2} \tag{1.7}$$

gegeben, wobei E"(x) den Abstand von der Mitte der Energielücke bedeutet. Die Breite der Energielücke ist mit 2 E_o bezeichnet. Für den Zusammenhang zwischen E"(x) und E gilt (Abb. 3b)

$$E''(x) = E_o - \bar{\varphi} - \frac{x}{L}\,(\Delta\varphi + e\,U) + E \tag{1.8}$$

Die Franz'sche Relation kann man als Interpolationsformel zwischen den effektive Masse Näherungen aus Leitungs- und Valenzband ansehen, wobei als Modellvereinfachung die Annahme gleicher effektiver Massen in Valenz- und Leitungsband gemacht wurden. Sie ist für ein spezielles eindimensionales Modell eines periodischen Potentials theoretisch ableitbar [46] und mehrfach mit Erfolg auf die Interpretation experimenteller Ergebnisse an Halbleitertunneldioden angewandt worden [47].

Wegen der Symmetrie von $\kappa(E'')$ um die Mitte E" = O der verbotenen Zone ist die nach dem Zweibandmodell berechnete Kenn-

linie invariant gegenüber einem Ersatz des Parameters $\bar{\emptyset}$ durch $2\,E_o - \bar{\emptyset}$, bei festgehaltenem $\Delta\emptyset$. Man kann die Berechnungen also bezüglich des Parameters $\bar{\emptyset}$ auf das Intervall $0 < \bar{\emptyset} < E_o$ beschränken. Die berechnete Kennlinie gehört dann zu einem von zwei möglichen Fällen, welche man als 'Tunneln näher am Leitungsband' (Fall 1) oder 'Tunneln näher am Valenzband' (Fall 2) bezeichnen kann. Während der erste Fall durch die Abbildungen 3a und b dargestellt wird, zeigt Abbildung 3c die Verhältnisse in Fall 2 für $U = 0$. Da beide Fälle die gleiche Kennlinie liefern, kann aufgrund der experimentell bestimmten Kennlinie nicht zwischen ihnen unterschieden werden. Zusätzliche Argumente, über die in [44] berichtet wird, führen für die untersuchten Barrieren zur Annahme von Fall 1, 'Tunneln näher am Leitungsband'.

1.2.2 Der Metall-Isolator Kontakt

Das im vorigen Abschnitt beschriebene Zwei-Band Modell eines MOM Tunnelkontakts enthält neben der Barrierendicke L noch drei weitere Parameter, welche die elektronischen Eigenschaften der Tunnelbarriere charakterisieren. Während von diesen die Energielücke $2\,E_o$ meist durch die chemische Natur des Oxids vorgegeben ist, können die Ablösearbeiten $\emptyset_1$ und $\emptyset_2$ für elektronische Anregungen aus den Metallelektroden ins Leitungsband des Oxids noch wesentlich durch die Kontaktpräparation beeinflußt werden. Um solche Zusammenhänge zwischen Kontaktpräparation und den elektronischen Eigenschaften diskutieren zu können, ist es wichtig, die physikalischen Größen zu kennen, welche die Ablösearbeit in einem Kontakt zwischen Metall und Isolator bestimmen. Dazu soll zunächst der einfachere Fall der Elektronenaustrittsarbeit aus einer reinen Metalloberfläche ins Vakuum betrachtet werden.

Die Elektronenaustrittsarbeit Φ aus einer Metalloberfläche wird definiert als die Energie, die mindestens aufgebracht

werden muß, um bei T = O ein Elektron aus dem Metall an einen Ort x_o außerhalb des Metalls zu bringen, dessen Abstand von der Oberfläche groß ist im Vergleich zu atomaren Längen, aber noch klein im Vergleich zu den makroskopischen Abmessungen der Oberfläche. Die Ablösearbeit läßt sich, wie allgemein gezeigt werden kann [48], in die zwei Anteile

$$\Phi = \phi_D - \bar{\mu}$$

zerlegen, von denen der Dipolbeitrag ϕ_D dadurch zustande kommt, daß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen über die Oberfläche hinausreicht und dadurch außerhalb der Oberfläche eine negative Raumladung aufgebaut wird. Gleichzeitig entsteht im Metall durch das Fehlen von Elektronen ein Überschuß an positiven Ladungsträgern. Während $\bar{\mu}$ in einfachen Fällen eine oberflächenunabhängige Volumeigenschaft des Festkörpers ist, ist ϕ_D als Änderung des elektrostatischen Potentials beim Verlassen des Metalls durch die Oberfläche ein reiner Oberflächenterm, der bei bekannter Verteilung der Elektronen- und Ionendichte durch Integration der Poissongleichung berechnet werden kann. Sei $\phi(-\infty)$ das effektive elektrostatische Potential innerhalb des Metalls so gilt

$$\phi_D = \phi(x_o) - \phi(-\infty)$$

Zur Erläuterung zeigt Abb. 4 das Schema der Elektronenpotentiale an der Oberfläche eines Metalls.

Gegenüber der reinen Metalloberfläche als Grenze zum Vakuum ist die Betrachtung der Metall-Isolator Grenzschicht noch um einiges komplizierter, da eine Anzahl weiterer Faktoren zusätzlich auftritt. Dazu gehören zunächst die elektronischen Eigenschaften des Isolators, wie Bandabstände, Energie-Wellenzahl Beziehung und Dielektrizitätskonstante. Zudem müssen Störstellen mit ihrer räumlichen und energetischen Verteilung berücksichtigt werden. Weiter muß man, vor allem bei Heterokontaktsystemen, schon wegen der nicht gegebenen Kohärenz der Atomanordnung davon ausgehen, daß die beiden Phasen im Bereich der Grenzfläche

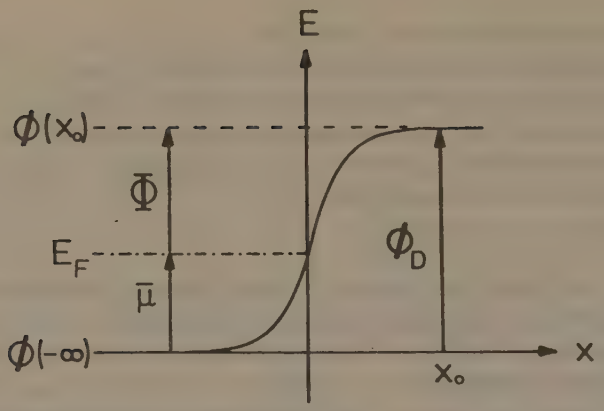


Abb. 4 Schema der Elektronenpotentiale an einer Metalloberfläche zur Erläuterung der Elektronenaustrittsarbeit.

auch stark strukturell gestört sind. Damit ist besonders dann zu rechnen, wenn die Isolationsschicht durch direkte Oxidation der Metalloberfläche erzeugt worden ist.

Wie bei der reinen Metalloberfläche entsteht auch in der Grenzschicht zwischen Metall und Isolator eine Dipolschicht, die als Folge der wegen ihrer hohen kinetischen Energie mit ihrer Aufenthaltswahrscheinlichkeit in den Isolator hineinreichenden Metallelektronen entsteht [73]. Gegenüber dem Kontakt zum Vakuum treten jedoch einige Unterschiede auf, die sich allerdings quantitativ auf die Größe des Dipolmoments in entgegengesetzter Weise auswirken und weitgehend aufheben können. Zum einen treten die Metallelektronen aufgrund der geringeren Dämpfung der Wellenfunktion im Isolator weiter aus der Metalloberfläche heraus und würden dadurch ein entsprechend größeres Dipolmoment erzeugen. Dies wird allerdings durch die größere dielektrische Abschirmung der Ladungen im Isolator weitgehend kompensiert. Zusätzlich ist der Anteil von Elektronen, die einen Beitrag zur Dipolschicht liefern, energetisch auf den Bereich begrenzt, in dem sich Energielücke und besetzte Zustände im Metall überschneiden. Abb. 5 veranschaulicht diesen Sachverhalt.

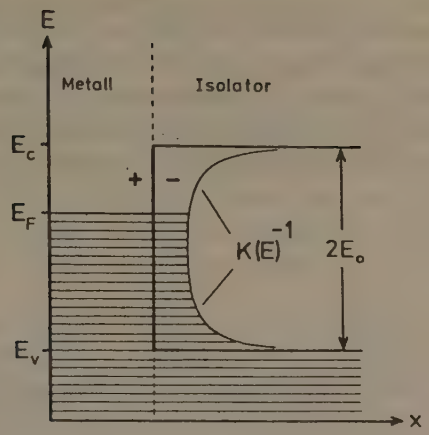


Abb. 5 Modell einer Metall-Isolator Grenzschicht
E_c und E_v bedeuten die Leitungs- bzw. Valenzbandkante des Isolators, 2 E_o die Breite der Energielücke. E_F ist die Fermienergie. Eingezeichnet ist der $[\kappa(E)]^{-1}$-Verlauf, der als e-tel Wertslänge das Abklingen der Wellenfunktion in Abhängigkeit von E charakterisiert. In dem Bereich besetzter Zustände, in der Darstellung durch die Schraffur gekennzeichnet, führt das 'Hineinreichen' der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Metallelektronen in die verbotene Zone des Isolators zu einer negativen Überschußladung und zum Aufbau eines Dipolfeldes.

Wie man sieht, ist der Dipolbeitrag um so geringer, je kleiner dieser Bereich wird. Im Fall eines idealen Isolators, in dem also keine Störstellen auftreten, wird sich die Lage der Fermienergie relativ zu den Bandkanten selbstkonsistent einstellen und damit die Höhe der Potentialschwelle festlegen. Im anderen Grenzfall, bei Vorliegen einer sehr hohen Störstellenkonzentration, kann diese so groß sein, daß die Fermienergie an die energetische Lage dieser Störstellen angebunden ist. In diesem

Fall des 'Fermienergiepinning' ist die Ablösearbeit dann durch die Ionisierungsenergie der Störstellen gegeben. Diese beiden Fälle, d.h. selbstkosistente Einstellung der Fermienergie oder Fermienergiepinning, werden im Zusammenhang mit den aus den Kennlinienmessungen an den $Nb/Nb_2O_5/Ag$ und $Ta/Ta_2O_5/Ag$ Kontakten bestimmten Ablösearbeiten ϕ_1 und ϕ_2 in Kapitel 5 der Arbeit diskutiert.

2. Präparation der Tunnelkontakte

Als Ausgangsmaterial für die untersuchten Kontakte auf Tantal und Niob dienten in allen Fällen Drähte (Ø = 0.75 mm) der Reinheit MARZ grade. Die Erzeugung sauberer und definierter Oberflächen, welche zur Präparation von Tunnelkontakten notwendig sind, erfordert ein Ausgasen und Schmelzen der Metalle unter UHV-Bedingungen. Diese UHV-Behandlung wurde auf zwei unterschiedliche Weisen durchgeführt.

Bei einem Teil der Proben erfolgte das Ausgasen mit Hilfe einer Elektronenstrahlkanone, indem jeweils das Ende eines Drahtstückes durch Elektronenbeschuß aufgeheizt wurde. Durch eine entsprechende Leistungszufuhr konnte das Drahtende bei Drucken $p \leq 10^{-8}$ mbar zu einer Kugel aufgeschmolzen werden. Ein anderer Teil der Proben wurde widerstandsbeheizt ausgegast und durchgeschmolzen, indem in ein Drahtstück, das zwischen zwei Kupferelektroden eingespannt war, ein entsprechend hoher Strom eingespeist wurde. In beiden Fällen entstehen aus der Schmelze des jeweiligen Metalls glatte Oberflächen, die für die Präparation eines Tunnelkontaktes geeignet sind.

Als nächster Präparationsschritt folgt die Herstellung einer als Tunnelbarriere geeigneten Oxidschicht. Dazu wurden zwei Verfahren angewendet, die sich wesentlich voneinander unterscheiden und im folgenden beschrieben werden.

Verfahren I. Im ersten Verfahren entstand die Oxidschicht durch thermische Oxidation der Probenoberfläche bei Raumtemperatur an Zimmerluft. Die Bildung der Oxidschicht erfolgte in der Zeit, während der die Schmelzlinge zur Eingrenzung des Bereichs der Tunnelfläche maskiert wurden und dabei der Zimmerluft ausgesetzt waren. Nach der Maskierung, bei der der größte Teil der Fläche mit Formvarlack überdeckt wurde und nur eine kleine Fläche von etwa 10^{-2} mm^2 freiblieb, die dann als "Tunnelfenster" diente, wurde die Gegenelektrode in einem Glasglockenpumpstand aufgedampft. Dabei lag der Druck im Bereich zwischen 10^{-5} und

10^{-6} mbar. Als Gegenelektrodenmaterial diente ausschließlich Silber. Zur Messung der Strom-Spannungskennlinien wurden die Schmelzperlen mit dem verbliebenen Drahtende in einen Halter, der mit einem Steckkontakt verlötet war, eingespannt und ein feiner (Ø = 0.05 mm) Golddraht wurde mit Leitsilber an der aufgedampften Gegenelektrode befestigt. Abb. 6a zeigt den schematischen Aufbau eines nach Verfahren I präparierten Tunnelkontakts.

Verfahren II. Im Gegensatz zu Verfahren I erfolgte die Präparation bis zum Aufdampfen der Gegenelektrode im UHV-Pumpstand, ohne daß die Probe dabei mit Luft in Berührung kam. Bei dieser in situ Präparation wurde zur Herstellung der Oxidbarriere reines O_2-Gas in den Pumpstand eingelassen und bei einem O_2-Partialdurck von $p \approx 50$ mbar eine Plasmaentladung gezündet. Während damit Oxidschichten geeigneter Dicke erzeugt werden konnten, führte die Oxidation nur in Sauerstoff und ohne Plasmaentladung zu Widerständen, die innerhalb der gegebenen Meßempfindlichkeit einen Kurzschluß darstellten. Die Zündung der Plasmaentladung erfolgte durch Anlegen einer Hochspannung zwischen einer auf negativem Potential liegenden Aluminium-Elektrode und dem auf Massepotential befindlichen Gehäuse des Pumpstandes. Die Probe selbst befand sich auf frei schwebendem Potential und war gegenüber der Al-Elektrode optisch abgeschirmt. Die O_2-Zufuhr und Regelung erfolgte über ein Dosierventil und wurde so eingestellt, daß die während der Gasentladung gemessene Ionendichte konstant blieb.

Im Anschluß an die Plasmaoxidation wurde nach Einstellung der O_2-Zufuhr und Abpumpen bei einem Druck von $p \approx 10^{-8}$ mbar die Silbergegenelektrode durch eine kreisförmige Blende mit einem Durchmesser von ca. 10^{-2} mm aufgedampft. Erst danach wurde der schon fertige Tunnelkontakt an Luft gebracht. Als nächstes wurde der nicht mit Silber bedampfte Teil der Oberfläche mit Formvarlack isoliert. Zur Verbesserung der Kontaktierungs-

möglichkeit des Golddrahtes wurde ein zweiter, größerer Silberfleck aufgedampft. Der schematische Aufbau eines nach Verf. II hergestellten Kontakts ist in Abb. 6b dargestellt. Die endgültige Fertigstellung des Kontakts erfolgte dann weiter wie in Verf. I. Eine ausführliche Beschreibung des Verf. II ist in der Diplomarbeit von M. Brunner [49] zu finden.

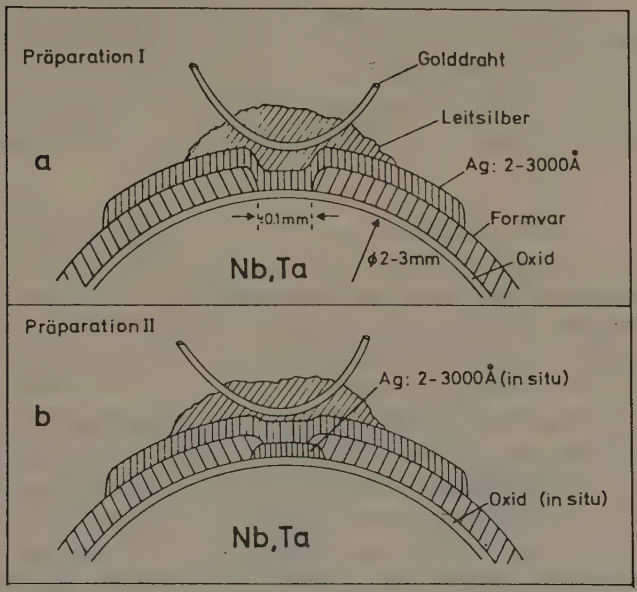


Abb. 6 Aufbau eines Tunnelkontakts
a) nach Verfahren I : Oxidation an Luft
b) nach Verfahren II: in situ mit Oxidation durch Sauerstoffglimmentladung

3. Messung der Leitwert-Spannungskennlinien

3.1 Meßaufbau

Die Messung der differenzierten Strom-Spannungskennlinien der Tunneldioden erfolgte nach einem von Adler und Jackson [50] beschriebenen Standardverfahren, bei dem ein Gleichstrom mit überlagertem Wechselstrom in eine Meßbrücke eingeprägt wird und die am Kontakt, der sich in einem Zweig der Meßbrücke befindet, erzeugte Wechselspannung frequenz- und phasenempfindlich verstärkt und gemessen wird. Dieses Verfahren erlaubt es, den differentiellen Widerstand der Kontakte als Funktion der Spannung nach einer 4-Punkt-Methode zu messen. Einzelheiten zu dem Meßverfahren sind der oben zitierten Arbeit zu entnehmen.

Das der 1. bzw. 2. Ableitung der U(I)-Kennlinie proportionale Signal am Ausgang des Verstärkers wurde als Funktion von U mit einem x-y-Schreiber analog aufgezeichnet. Zur Absoluteichung des differentiellen Leitwerts wurde die Probe durch eine geeichte Widerstandsdekade ersetzt.

Die Messung der Kennlinien wurde bei den Temperaturen 1,5 K, 4.2 K und 77 K durchgeführt. Die Kontakte befanden sich dabei innerhalb eines He-Badkryostaten aus Glas zwischen den Polschuhen eines Elektromagneten. Dadurch war die Möglichkeit gegeben, die Tantal- bzw. Niobelektrode unterhalb der Sprungtemperatur durch Anlegen eines Magnetfeldes $H > H_c$ normalleitend zu halten. Eine ausführliche Beschreibung des Meßplatzes ist in den Arbeiten von Gärtner [25] und Westphal [51] bereits gegeben worden.

3.2 Ergebnisse

Mit der beschriebenen Meßapparatur wurden die Größen differentieller Widerstand dU/dI und d^2U/dI^2 als Funktion der

Spannung gemessen. In den folgenden Darstellungen sind teilweise diese Größen selbst, teilweise der normierte differentielle Leitwert

$$\hat{G}(U) = \frac{dI}{dU}(U) \; / \; \frac{dI}{dU}\Big|_{U=0}$$

dargestellt. Da erfahrungsgemäß der Tunnelleitwert physikalisch anschaulicher interpretiert werden kann, ist in Fällen, in denen dU/dI als Ordinate dargestellt wird, diese Größe nach unten zunehmend aufgetragen, so daß wenigstens die Zu- oder Abnahme des differentiellen Leitwerts als Funktion der Spannung in diesem Diagramm richtig dargestellt wird.

3.2.1 Hintergrundleitwert

Die in Abb. 7 dargestellten Kennlinien, in denen jeweils der normierte differentielle Leitwert über der Spannung aufgetragen wurde, geben einen Überblick über das Spektrum der insgesamt gemessenen Kennlinien. Die Einzeldiagramme zeigen zu den auf Tantal und Niob in den zwei Präparationsverfahren aufgebauten Tunnelkontakten jeweils eine Auswahl von drei Kennlinien aus einem insgesamt umfangreichen experimentellen Material. Mit Ausnahme der luftoxidierten Kontakte auf Tantal können die drei jeweils dargestellten Kennlinien als typische Ergebnisse für Präparationsverfahren und Basismetall angesehen werden. Anhand dieser Abbildung sollen einige den groben Verlauf der Kennlinien betreffende Unterschiede aufgezeigt werden.

Dazu gehört zunächst die Feststellung, daß die Kennlinien der Kontakte auf Niob einen steileren Verlauf mit der Spannung zeigen als auf Tantal. Dies gilt für beide Präparationsverfahren. Das allerdings auffälligste und wichtigste Ergebnis sind die stark asymmetrischen Kennlinien bei luftoxidierten Kontakten. Diese ausgeprägte Polaritätsabhängigkeit des Tunnelleitwerts ist ein für das Verständnis der Kennlinien wesentlicher Effekt,

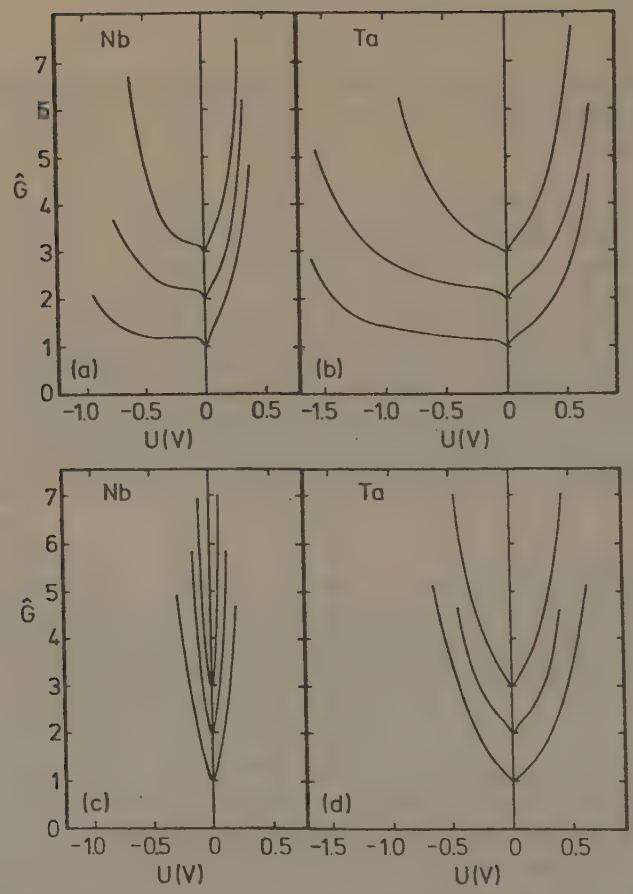


Abb. 7 Normierter differentieller Leitwert $\hat{G} = \frac{dI}{dU}(U) / (\frac{dI}{dU})_{U=0}$ als Funktion der Spannung U für $Nb/Nb_2O_5/Ag$ und $Ta/Ta_2O_5/Ag$ Tunnelkontakte bei T = 4.2 K.

a) und b): "Schmutzige" Oxidation an Zimmerluft

c) und d): "Saubere" Oxidation in Sauerstoffglimmentladung und in situ Präparation

Die Ordinatenskala der Meßkurven ist zur übersichtlicheren Darstellung von Kurve zu Kurve in einem Diagramm jeweils um 1 verschoben. Wie auch in allen folgenden Darstellungen bedeutet positives U immer positive Polarität der Ta- bzw. Nb-Elektrode.

der in dieser Arbeit noch ausführlich diskutiert wird. Eine auch nur annähernd ähnlich starke Abhängigkeit des Leitwerts von der Polarität wurde bei den plasmaoxidierten Kontakten nicht gefunden.

Die Unterschiedlichkeit der Ergebnisse zwischen den beiden Präparationsverfahren ist bei den Kontakten auf Niob besonders drastisch, wie ein direkter Vergleich der gemeinsam in Abb. 8 dargestellten Kennlinien deutlich macht. Während der differentielle Leitwert der nach Verfahren II präparierten Kontakte (Kurve B) in allen gemessenen Fällen gleichermaßen stark und symmetrisch von der Spannung abhing, wurde bei den luftoxidierten Kontakten (Kurve A) stets eine geringere und gleichzeitig polaritätsabhängige Spannungsabhängigkeit gemessen, wobei die Polaritätsabhängigkeit immer eine Verschiebung des Kennlinienschwerpunktes zu negativen Spannungen bedeutete.

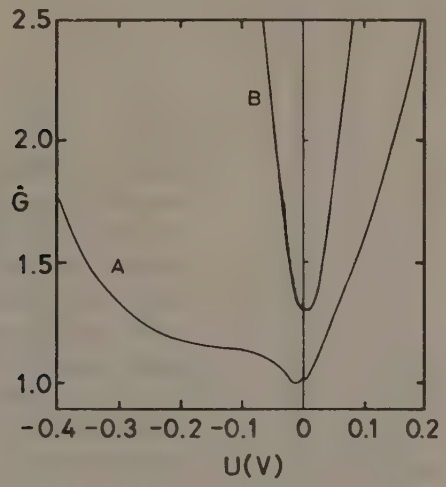


Abb. 8 Normierter differentieller Leitwert zweier $Nb/Nb_2O_5/Ag$ Tunnelkontakte.
Kurve A: Präparation nach Verfahren I
Kurve B: Präparation nach Verfahren II
Letztere Kurve ist um 0.3 nach oben verschoben.

Die Ergebnisse bei Kontakten auf Tantal sind auch in dieser Hinsicht anders. Zwar wurden bei den plasmooxidierten Proben gleichfalls nur symmetrische Kennlinien gemessen, jedoch war die Spannungsabhängigkeit des Leitwerts vergleichbar mit der luftoxidierter Kontakte bei positiver Spannung. Außerdem wurde ein breiteres Spektrum unterschiedlicher Kennlinien gemessen, aus dem in der Abb. 7 nur Beispiele mit stark asymmetrischem Verhalten und zu negativen Spannungen verschobenem Kennlinienschwerpunkt dargestellt sind. Dagegen traten aber auch ähnlich symmetrische Kennlinien wie bei den plasmaoxidierten Proben auf und schließlich wurden auch Kennlinien gemessen, bei denen der Schwerpunkt bei positiven Spannungen lag. Ein Beispiel für solche Kennlinien ist in Abb. 9 dargestellt.

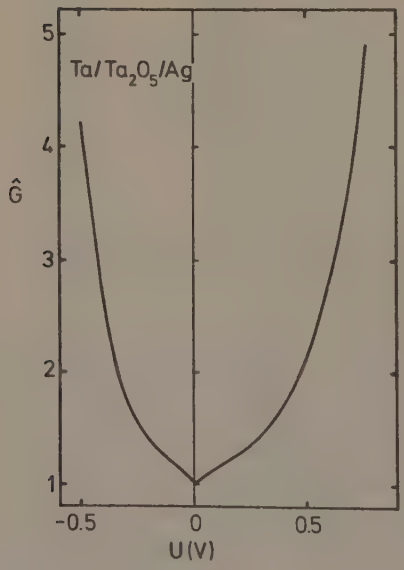


Abb. 9 Normierter differentieller Leitwert als Funktion der Spannung eines $Ta/Ta_2O_5/Ag$ Kontakts. Die Abbildung zeigt das Beispiel einer Kennlinie mit einem zu positiven Spannungen verschobenen Kennlinienschwerpunkt.

Ein wichtiges Kriterium für den Nachweis, daß der Elektronentransport über den Tunneleffekt erfolgt, ist die Temperaturabhängigkeit des Leitwerts. Während sonstige Transportströme in Halbleitern und Isolatoren immer mit einer thermischen Aktivierung verknüpft sind und daher eine starke Temperaturabhängigkeit aufweisen, ist der Tunnelstrom nahezu temperaturunabhängig. Mit Ausnahme der plasmaoxidierten Kontakte auf Niob, die eine etwas stärkere Abhängigkeit von der Temperatur zeigten, wurde vor allem bei Kontakten mit stark asymmetrischer Kennlinie fast keine Temperaturabhängigkeit des differentiellen Leitwerts beobachtet. Wie aus den beiden bei T = 4.2 K bzw. T = 77 K an dem gleichen Kontakt gemessenen und in Abb. 10 dargestellten Kennlinien hervorgeht, beschränkt sich eine vorhandene, sehr geringe Temperaturabhängigkeit auf Strukturen in der Kennlinie, die im folgenden noch ausführlicher beschrieben werden.

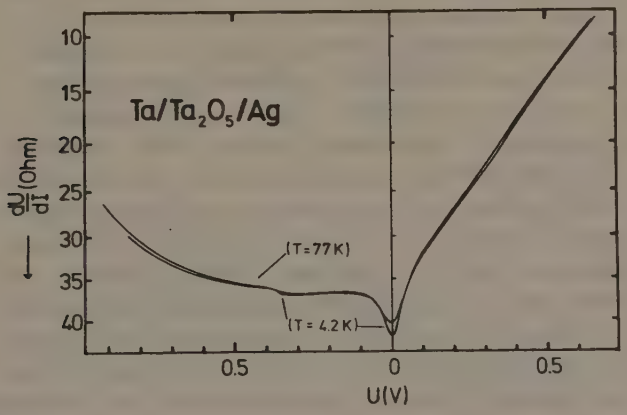


Abb. 10 Differentieller Widerstand als Funktion der Spannung U eines $Ta/Ta_2O_5/Ag$ Tunnelkontakts bei T = 77 K und T = 4.2 K.

3.2.2 Kennlinienstrukturen

Weitere Indizien dafür, daß der Elektronentransport durch Tunneln erfolgt, sind verschiedene Kennlinienstrukturen, die nur im Zusammenhang mit dem Tunneleffekt erklärt werden können. Dies gilt besonders für die bei Supraleiter/Isolator/Normalleiter-Kontakten auftretenden Gap- und Phononenstrukturen [12(a)], die ein direkter Nachweis für die im Quasiteilchenanregungsspektrum des Supraleiters auftretenden Anomalien und für den Tunneleffekt zugleich sind. Beispiele solcher Strukturen, die bei luftoxidierten $Ta/Ta_2O_5/Ag$- und $Nb/Nb_2O_5/Ag$-Tunnelkontakten gemessen wurden, sind in Abb. 11 a) und b) dargestellt.

Das ursprüngliche Interesse an der elektronischen Struktur der Oxidbarriere ging von der Problematik aus, geeignete Tunnelkontakte vor allem für tunnelspektroskopische Untersuchungen im Bereich der phononeninduzierten Strukturen auf Niob zu präparieren. In diesem Zusammenhang ist die Feststellung von Interesse, daß eine deutliche Verschlechterung der Kontakteigenschaften für diese Anwendungen auftritt, wenn man von der "schmutzigen" thermischen Oxidation an Luft zur "sauberen" Plasmaoxidation übergeht. Zur Verdeutlichung dieses Befundes ist in Abb. 11 c) der gleiche Kennlinienbereich mit den Phononenstrukturen eines plasmaoxidierten $Nb/Nb_2O_5/Ag$ Kontakts abgebildet wie in Abb. 11 b) für einen luftoxidierten. Ein Vergleich der beiden Resultate zeigt, daß bei dem plasmaoxidierten Kontakt neben einer deutlich schwächeren Ausprägung der Phononenstruktur eine stärkere Variation des Hintergrundleitwerts mit der Spannung auftritt. Wenn man als quantitatives Maß für die Qualität eines Tunnelkontakts die relative Stärke der Phononenstrukturen definiert, so läßt sich auch allgemein diese Tendenz, daß mit zunehmend steilerem Verlauf des Hintergrundleitwerts die Kontakteigenschaften schlechter werden, beobachten. Über diesen empirischen Befund ist in einer Arbeit von Hahn, Westphal und dem Autor [52] ausführlicher berichtet worden.

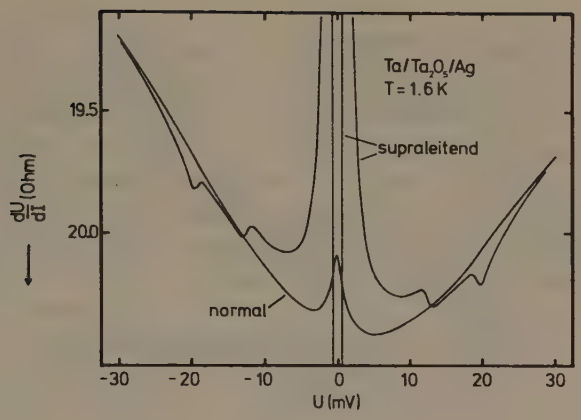


Abb. 11 a

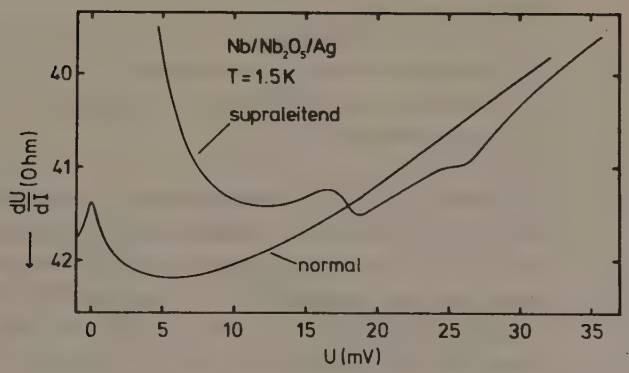


Abb. 11 b

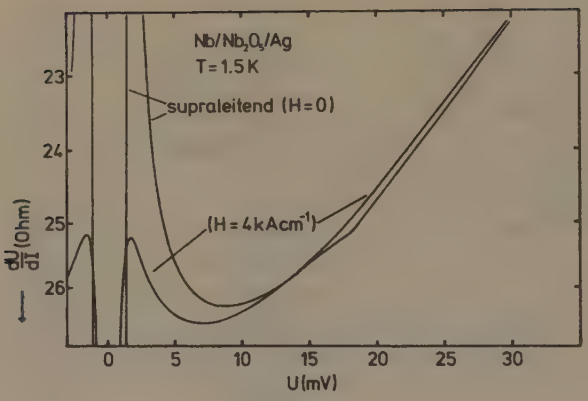


Abb. 11 c

Abb. 11 Kennlinienstrukturen bei supraleitender und normalleitender Übergangsmetall-Elektrode. Bei a) und b) wurden die Kontakte nach Verf. I präpariert, bei c) nach Verf. II.

a) Gap- und 'Phononenstrukturen' eines $Ta/Ta_2O_5/Ag$ Tunnelkontakts (supraleitend)

b) 'Phononenstrukturen' eines $Nb/Nb_2O_5/Ag$ Tunnelkontakts (supraleitend)

c) wie b)

Die Kennlinien mit normalleitender Übergangsmetallelektrode (normal) wurden bei gleicher Temperatur gemessen, wobei durch Anlegen eines Magnetfeldes ($H > H_c$) die Supraleitung unterdrückt wurde. Im Fall c) war, wegen offensichtlich auftretender Oberflächensupraleitung, die Gapstruktur mit der apparativ maximal erreichbaren Feldstärke von ca. 4 kA cm^{-1} nicht zu unterdrücken.

Wie bereits in den Abbildungen 7, 8, 9 und 10 zu erkennen, ist der Bereich kleiner Spannungen mit U < 100 mV durch eine Anomalie gekennzeichnet, die sich als symmetrisch zum Spannungsnullpunkt liegendes Leitwertminimum darstellt und bei den meisten Kennlinien beobachtet wurde. Abb. 12 zeigt ein weiteres Beispiel. Diese als grobe Nullpunktsanomalie bezeichnete Struktur, die eine leichte Temperaturabhängigkeit zeigt, und ihre Erklärung als Elektrodeneffekt wird in Kapitel 5 ebenfalls ausführlicher diskutiert.

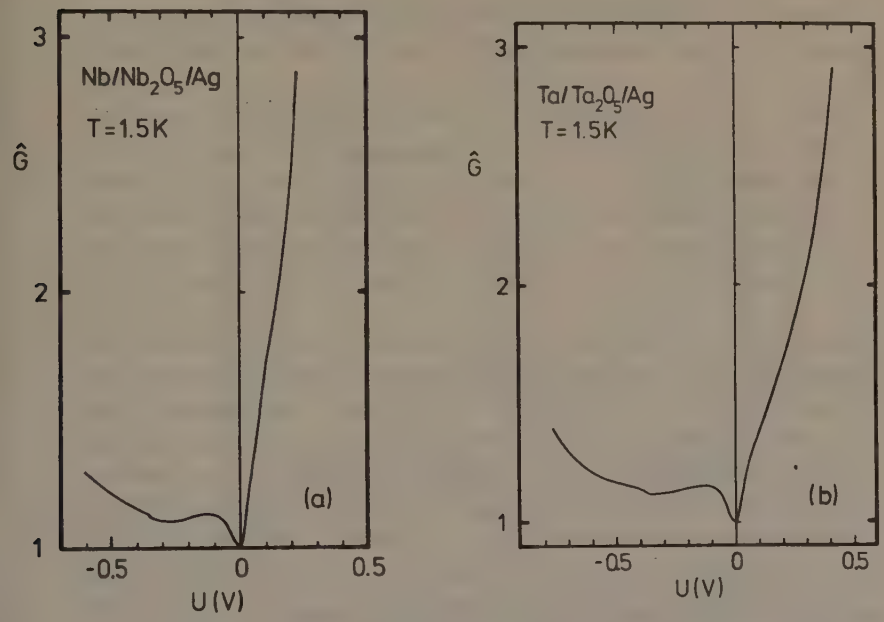


Abb. 12 Normierter differentieller Leitwert als Funktion der Spannung eines $Nb/Nb_2O_5/Ag$ (a) und $Ta/Ta_2O_5/Ag$ (b) Tunnelkontakts.
Gegenüber Abb. 7 ist die Ordinatenskala hier gestreckt worden, so daß man im Bereich kleiner Leitwertsveränderungen und kleiner Spannungen eine Kennlinienanomalie in Form eines Leitwertminimums erkennt, die im Text als grobe Nullpunktsanomalie bezeichnet wird.

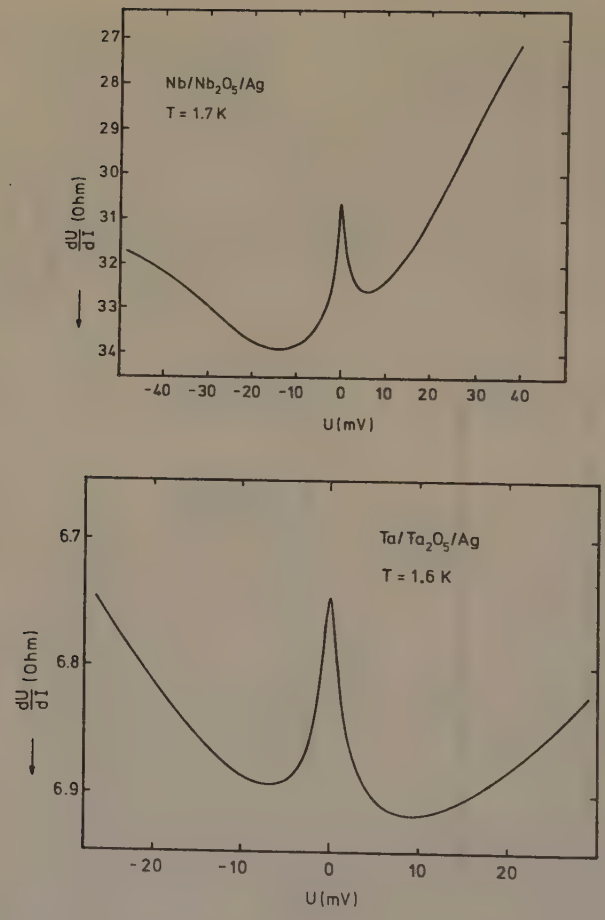
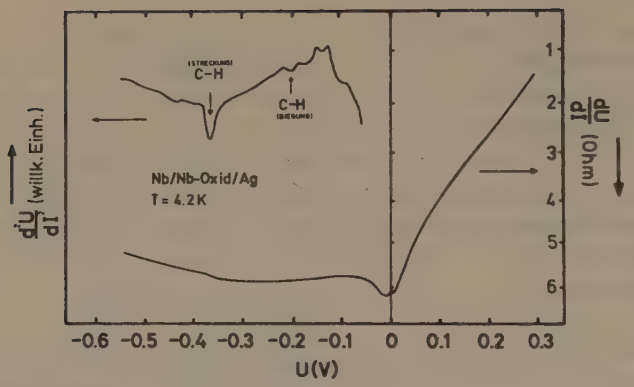


Abb. 13 Kennlinienstruktur bei normalleitender ($H > H_c$) Nb- bzw. Tantal-Elektrode. Dabei handelt es sich um die im Text angesprochene feine Nullpunktsanomalie für zwei nach Verf. I präparierte Kontakte. Dargestellt sind zwei Beispiele, in denen diese Struktur besonders stark war.

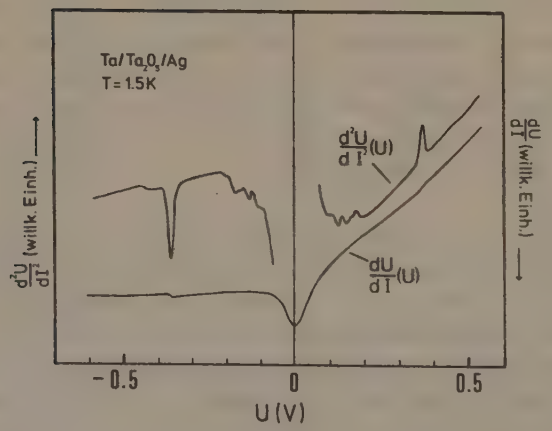
Von der groben Nullpunktsanomalie zu unterscheiden ist die stark temperaturabhängige feine Nullpunktsanomalie, die sich auf einer Spannungsskala von der Größenordnung Millivolt, wie sie auch für die Supraleitung typisch ist, als Leitwertmaximum darstellt. Abb. 13 zeigt zwei Beispiele. Oberhalb von 10 K werden diese Strukturen, die mit Spinflip-Streuungen an lokalisierten magnetischen Momenten erklärt werden [53] und bei ähnlichen Kontakten schon 1964 erstmals gemessen wurden [54], nicht mehr beobachtet.

Bei höheren Spannungen bis ca. 500 mV beobachtet man Strukturen, die mit der Anregung von Molekülschwingungen verbunden sind. Dieses Spektrum inelastischer Tunnelprozesse, das sich besser durch die zweite Ableitung $d^2U/dI^2(U)$ der Kennlinie darstellen läßt, tritt jeweils nur, jedoch nicht immer bei den thermisch an Luft oxidierten Kontakten in Erscheinung. Beispiele für jeweils einen $Ta/Ta_2O_5/Ag$ und $Nb/Nb_2O_5/Ag$ Tunnelkontakt zeigt Abb. 14. Bei den Molekülen handelt es sich dabei meist um Kohlenwasserstoffverbindungen, die als Verunreinigungsmoleküle in der Oxidschicht vorhanden sind.

Solche Molekülspektren wurden erstmals von Jaclevic und Lambe [55] an $Al/Al_2O_3/Pb$ Tunnelkontakten beobachtet. Das Auftreten dieser Strukturen läßt sich auf anschauliche Weise erklären: Die Möglichkeit, über die Anregung eines Oszillators der Frequenz ω_o in einen unbesetzten Zustand der Gegenelektrode tunneln zu können, öffnet den Elektronen einen zusätzlichen Tunnelpfad und führt damit zu einer Erhöhung des Leitwerts. Wie aus Abb. 15 anschaulich hervorgeht, können die Elektronen jedoch erst oberhalb einer Spannung $U = \hbar\omega_o/e$ über diesen inelastischen Tunnelprozeß in unbesetzte Zustände gelangen. Da sich die Oszillatoren bei den niedrigen Temperaturen fast alle im Grundzustand befinden, tritt der umgekehrte Prozeß der Phononenabsorption nicht auf, so daß der differentielle Leitwert bei dieser Spannung sprunghaft ansteigt. Wie sich dieses "Einschalten" des Tunnelstroms an der Kennlinie wiederspiegelt, wird durch Abb. 16 erläutert.



a)



b)

Abb. 14 Kennlinienstrukturen in der ersten und zweiten Ableitung der Spannungsstrom-Kennlinien eines $Nb/Nb_2O_5/Ag$ (a) und $Ta/Ta_2O_5/Ag$ (b) Tunnelkontakts. Beide Kontakte wurden nach Verf. I präpariert.

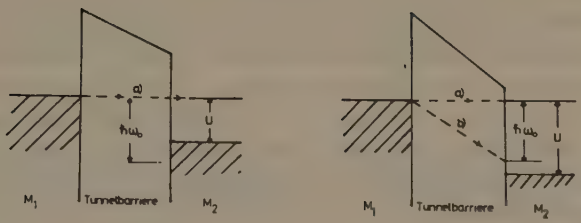


Abb. 15 Mögliche 'Tunnelkanäle'
a) elastisches Tunneln
b) inelastisches Tunneln

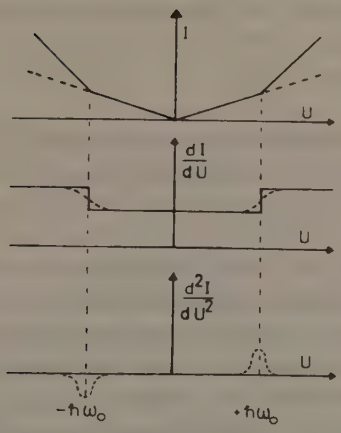


Abb. 16 Zur Erläuterung der Kennlinienstrukturen beim Auftreten inelastischer Tunnelprozesse. Die gestrichelten Linien berücksichtigen die thermische Verschmierung.

4. Messung der Elektronenaustrittsarbeit

Die hier zur Messung der Elektronenaustrittsarbeit verwendete Kondensatormethode nach Kelvin [56] erlaubt es, die Kontaktpotentialdifferenz zwischen zwei Leitern und damit ihre Austrittsarbeitsdifferenz zu messen. Als relative Methode ist sie besonders dazu geeignet, die Austrittsarbeitsänderung während der Gasbeladung von Metalloberflächen zu messen. Es folgt zunächst eine Beschreibung des Meßprinzips und des hier realisierten Meßaufbaus.

4.1 Erläuterung des Meßprinzips und Darstellung des realisierten Meßaufbaus

4.1.1 Meßprinzip

Betrachtet man zwei Metalle M_1 und M_2, die sich in elektrischem Kontakt miteinander befinden, so gilt für die Kontaktpotentialdifferenz $V_{12} = V_1 - V_2$ zwischen beiden Metallen

$$V_{12} = \Phi_2/e - \Phi_1/e \qquad (4.1)$$

Ist die Austrittsarbeit Φ_1 des Metalls 1 bekannt, so kann man durch Messung von V_{12} die Austrittsarbeit Φ_2 des Metalls 2 bestimmen.

Ein auf Lord Kelvin [56] zurückgehendes Verfahren zur Bestimmung von V_{12} arbeitet nach folgendem Prinzip: Stellt man sich beide Metalle so vor, daß sie die Oberflächen eines Plattenkondensators bilden, so befinden sich auf beiden Flächen gleich große Ladungsmengen Q mit entgegengesetztem Vorzeichen und von der Größe $Q = C \cdot V_{12}$. Diese kann durch eine äußere Spannungsquelle V_e, die man in die leitende Verbindung legt, geändert werden. Es gilt dann:

$$Q = C\ (V_{12} + V_e) \qquad (4.2)$$

Realisiert man nun eine sich zeitlich periodisch ändernde Kapazität des Kondensators, indem man den Abstand zwischen den beiden Metallelektroden entsprechend variieren läßt, so fließt durch die Verbindung der beiden Metalle ein Wechselstrom

$$\dot{Q} = \dot{C} \, (V_{12} + V_e) \qquad (4.3)$$

solange $V_{12} + V_e \neq 0$ gilt. Aus der Bedingung $\dot{Q} = 0$, die durch Einstellung des äußeren Potentials V_e verwirklicht werden kann, erhält man $V_{12} = -V_e$. Nach Gl. (4.1) ist damit die Austrittsarbeitsdifferenz der beiden Metalle bestimmt.

4.1.2 Meßaufbau

a) Aufbau eines Schwingers

Der hier benutzte Aufbau zur Erzeugung periodischer Schwingungen besteht aus einer Magnetspule als Schwingungserreger und einer mechanisch schwingungsfähig montierten Elektrode, deren Aufbau in der Abb. 17 skizziert ist.

Die Referenzelektrode ⑥ besteht aus einem 1 cm langen Goldstab, der an einem Ende mit einem Durchmesser von 0,2 mm als Spitze ausläuft und mit dem anderen Ende an einem Isolatorrohr ⑦ befestigt ist. Dieser ist wiederum auf ein Rohr ⑧ aus V2A-Stahl (Ø 2 mm) aufgeschraubt, das mit zwei Blattfedern ⑩ aus Mo-Blech an einem Träger aus V2A-Stahl befestigt ist. Das V2A-Rohr soll elektromagnetisch zu Schwingungen angeregt werden. Dazu befindet sich an dem anderen Ende des Stabes ein Weicheisenstück ⑨, das in den Stutzen eines Flansches CF-35 hineinragt und dort bis dicht an ein Schauglas heranreicht, hinter dem sich der Polschuh des Elektromagneten befindet.

Das Weicheisenstück bewegt sich in dem stark inhomogenen Magnetfeld vor dem Schauglas stets in die Richtung, in die das Feld am stärksten zunimmt, wobei die Kraftwirkung dem

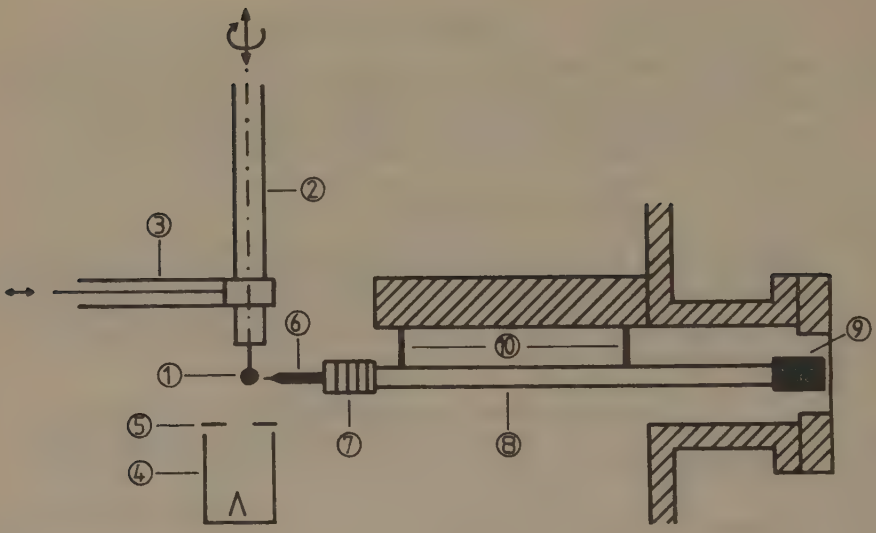


Abb. 17 Experimenteller Aufbau des 'Kelvinschwingers' zur Messung der Elektronenaustrittsarbeit im Ultra-Hochvakuum (UHV). Ebenfalls dargestellt ist der Aufbau zum Schmelzen und Entgasen der Proben. ① Probe, ② Probenhalter mit Drehschiebedurchführung, ③ Schiebedurchführung, ④ Elektronenstrahlkanone, ⑤ Blende, ⑥ Goldelektrode, ⑦ Isolator, ⑧ Elektrodenhalter, ⑨ Weicheisenstück, ⑩ Schwingfedern

Quadrat des durch die Spule fließenden Stromes proportional ist. Fließt daher durch die Spule ein Wechselstrom der Frequenz f, so schwingt die Meßsonde mit der doppelten Frequenz.

Als Schwingungsfrequenz kommen nur Frequenzen in Frage, die in der Nähe der Resonanzfrequenz des mechanischen Schwingers liegen, da nur im Resonanzfall die Amplituden auch bei hohen Frequenzen noch genügend groß sind. Bei dem hier realisierten

Schwinger wurden bei einer Resonanzfrequenz von 240 Hz Amplituden von einigen zehntel Millimeter erreicht.

b) Montierung der Probe

Für die angestrebten Untersuchungen, die Austrittsarbeit in den verschiedenen kristallografischen Hauptrichtungen an einer Probe und ohne Brechung des Vakuums zu messen, wurden die Proben ① an einer drehbaren Schiebedurchführung ② befestigt. Die kugelförmigen und einkristallinen Proben (Ø ≈ 2 - 4 mm) wurden an dieser mit dem verbliebenen Drahtende so befestigt, daß die Drehrichtung mit der Achse dieses Drahtes übereinstimmte. Wie aus der Abb. 17 hervorgeht, stehen die Drehrichtung und die Richtung, in der die Referenzelektrode schwingt, senkrecht aufeinander, so daß bei geeigneter Justierung der Kugel die Austrittsarbeit entlang ihres Äquators gemessen werden kann. Die Drehdurchführung wird zusätzlich kurz oberhalb der Probe durch eine Schiebedurchführung ③ abgefangen. Über diese Schiebedurchführung kann die Drehachse so verschoben werden, daß eine genaue Einstellung des Abstandes zwischen Probe und Goldelektrode möglich ist.

Das Ausheizen und Reinigen der Probe erfolgt durch eine Elektronenstrahlkanone ④, die kurz unterhalb der Probe angebracht ist. Um ein Bedampfen bzw. Ausheizen der Goldelektrode zu verhindern, wird die Probe durch eine Schutzblende ⑤ gefahren, die sich oberhalb der Elektronenstrahlkanone befindet. Wegen der vertikalen Anbringung der Proben ist es möglich, diese nochmals aufzuschmelzen, ohne daß sie dabei ihre Kugelgestalt verlieren.

c) Aufbau des Meßkreises

In Abb. 18 ist der hier verwendete Aufbau des Meßkreises schematisch dargestellt. Mit der von dem Frequenzgenerator (OSZ) erzeugten Wechselspannung wird über die Magentspule (MS) die eine

Elektrode des Kelvinkondensators zu periodischen Schwingungen angeregt. Der dadurch, bei unterschiedlichen Elektrodenpotentialen, erzeugte Wechselstrom fließt über den Vorverstärker (VV) in den Eingang eines Lock-in Verstärkers (PSD). Wegen der bereits erwähnten Frequenzverdoppelung des Schwingers benutzt der Lock-in Verstärker als Referenzsignal die doppelte Frequenz des Wechselstroms durch die Spule. Der Lock-in Verstärker liefert an seinem Ausgang eine dem vom Kelvinkondensator erzeugten Wechselstrom proportionale Gleichspannung. Diese Spannung wird anschließend aufintegriert und als Gleichspannung über einen Rückkoppelzweig am Kelvinkondensator angelegt. Das am Ausgang des Integrators anliegende Potential stellt sich so ein, daß die Austrittsarbeitsdifferenz der beiden Elektroden kompensiert wird und damit gemäß Gl. (4.3) der Wechselstrom vom Kelvinkondensator verschwindet. Durch Aufzeichnung der Spannung am Ausgang des Integrators mit einem x-y-Schreiber ist es mit dieser Anordnung möglich, kontinuierliche Messungen der Austrittsarbeit durchzuführen.

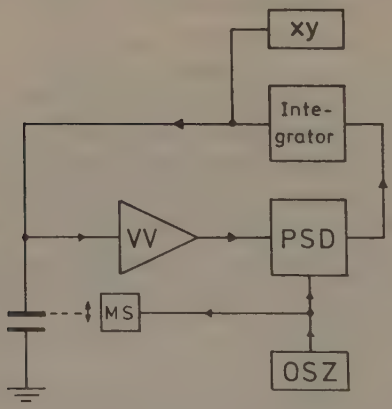


Abb. 18 Schematischer Aufbau des Meßkreises

d) UHV-Apparatur

Der in Abb. 17 dargestellte Teil des Meßaufbaus befindet sich in einem UHV-Rezipienten, der mit einer Turbomolekularpumpe (Turbovac 450, Fa. Leybold) gepumpt wird und in dem man einen Enddruck $p < 10^{-9}$ mbar erreichen kann.

Neben dem Aufbau mit dem Kelvinkondensator befindet sich an der Meßkammer ein Ionisationsvakuummeter (IM 51, Fa. Leybold) sowie ein Quadrupol-Massenspektrometer (Quadruvac Q 200, Fa. Leybold), so daß eine quantitative und qualitative Analyse der Gasatmosphäre im Rezipienten möglich ist. Der Gaseinlaß zur Einstellung einer bestimmten Gasatmosphäre kann über ein an der Vakuumkammer befindliches Dosierventil erfolgen.

4.2 Durchführung der Messungen und Ergebnisse

4.2.1 Probenvorbereitung

Das Probenmaterial besteht aus einkristallinen Ta- bzw. Nb-Kugeln, die vor dem Einbau in das Meßsystem in einem Vorbereitungspumpstand durch Aufschmelzen eines ca. 5 cm langen Drahtstückes (Ø = 0,75 mm) hergestellt werden, wobei es sich um das gleiche Ausgangsmaterial wie bei der Präparation der Tunnelkontakte handelt. Das Schmelzen erfolgt durch Aufheizen eines der Drahtenden mittels einer Elektronenstrahlkanone, wobei sich der Draht an einer Schiebedurchführung befindet und solange nachgeführt wird, bis eine Kugel von Ø 2 - 4 mm aufgeschmolzen ist. Man erhält auf diese Weise meist einkristalline Schmelzperlen, die zudem bis auf eine Abweichung von wenigen Winkelgraden stets so orientiert sind, daß eine ⟨110⟩-Richtung mit der Richtung der Drahtachse zusammenfällt. Da die Kugeln im Meßaufbau so angebracht werden, daß die Drehachse mit der Drahtachse übereinstimmt, findet man auf der Äquatorlinie die kristallografischen Hauptrichtungen ⟨100⟩, ⟨110⟩, ⟨211⟩ und ⟨111⟩. Die jeweilige Orientierung der Probe

kann durch bloßen Augenschein festgestellt werden. Dies ist deshalb möglich, weil an den Stellen, wo die Normalenrichtung der Probenoberfläche mit einer ⟨110⟩-Richtung des kubisch raumzentrierten Kristallgitters übereinstimmt, linsenförmige Ebenen ausgebildet sind, die auf der, wegen der Kugelgestalt der Proben, ansonsten gekrümmten Oberfläche gut zu erkennen sind. Bei dem in Abb. 19 dargestellten Beispiel, das eine lichtmikroskopische Aufnahme der Oberfläche einer Tantalprobe zeigt und der Arbeit von H. Stenzel [63] entnommen wurde, sind diese {110}-Ebenen zu einer Plateaustruktur ausgebildet.

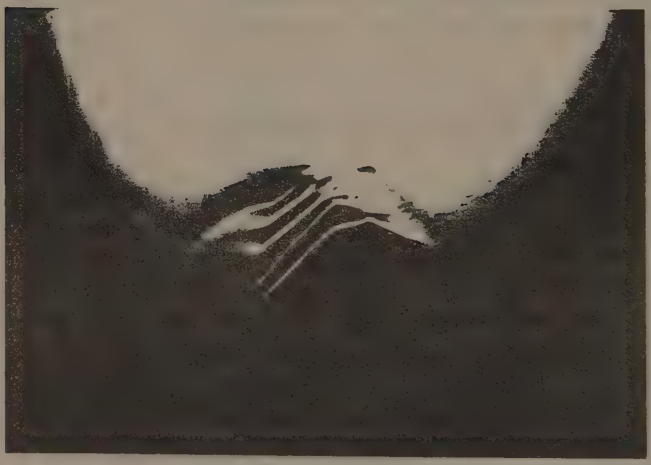


Abb. 19 Plateaustruktur aus {110}-Ebenen auf der Oberfläche einer Tantalkugel.
Aufnahme von H. Stenzel [63]

4.2.2 Die Austrittsarbeit der sauberen Oberflächen

In der Abb. 20 ist die Austrittsarbeit in der (110)-Zone von sauberen Tantal- bzw. Nioboberflächen bezogen auf den Wert der {110}-Flächen dargestellt. Dieses Ergebnis erhält man erst nach sorgfältigem Ausgasen der kugelförmigen Einkristalle. Bei der gezeigten Darstellung wurde die Austrittsarbeit kontinuierlich gemessen und analog mit einem y-t-Schreiber aufgezeichnet, während sich die kugelförmige Probe mit konstanter Winkelgeschwindigkeit vor der Goldelektrode drehte und dabei die in der (110)-Zone auftretenden kristallografischen Richtungen angenommen wurden.

Zum Vergleich mit Literaturangaben wurde die von Protopopov und Strigushchenko [57], Leblanc u.a. [58] und Pantel u.a. [59] für Niob und von Protopopov u.a. [60] für Tantal gemessenen Austrittsarbeiten mit in die Abbildungen eingezeichnet. Mit Ausnahme der Ergebnisse für die {111}-Flächen für beide Metalle aus [57] und [60], deren zu kleiner Wert bei Niob bereits von Leblanc u.a. [58] auf eine unzureichende Wärmebehandlung der Proben zurückgeführt wurde, kann eine weitgehende Übereinstimmung mit den übrigen Resultaten festgestellt werden, wobei noch zu berücksichtigen ist, daß die Winkelauflösung bei den in Abb. 20 gezeigten Messungen nicht besser als 5^{o} ist.

Insgesamt zeigen beide Metalle eine bemerkenswerte Ähnlichkeit ihrer Austrittsarbeit in den verschiedenen kristallografischen Richtungen. Obwohl diese Ähnlichkeit nicht unerwartet ist, so wird diese Tatsache durch die in Abb. 20 gezeigten Messungen erstmals experimentell dargestellt.

In Abb. 21 wird gezeigt, wie sich die Austrittsarbeit in der (110)-Zone mit der Zeit verändert, wenn die Vakuumbedingungen nicht gut sind und die Oberfläche durch Gasadsorption aus dem Restgas beladen wird. Während der nacheinander innerhalb von

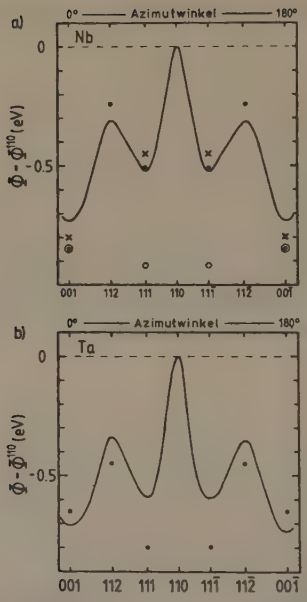


Abb. 20 Variation der Elektronenaustrittsarbeit in der $(1\bar{1}0)$-Zone. Die Messung erfolgte entlang des Äquators der Kugeln. Zum Vergleich sind Literaturergebnisse eingezeichnet.
a) Niob, x Ref. [59], • Ref. [58], o Ref. [57]
b) Tantal • Ref. [60]

10 Minuten durchgeführten Messung, wobei jede Einzelmessung etwa 5 Min. dauerte, betrug der Gesamtdruck im Rezipienten 3.7×10^{-9} mbar. Hauptbestandteile des Restgases waren neben Wasserstoff noch Kohlenmonoxid, Wasser und Kohlenwasserstoffverbindungen. Die Auswirkung des Restgases auf die Elektronen-Potentiale der zunächst sauberen Oberfläche läßt sich wie folgt beschreiben: Nach einer anfänglichen leichten Abnahme steigt die Austrittsarbeit für alle Kristallrichtungen an.

Besonders stark ist die Zunahme bei den Flächen, die im sauberen Zustand eine vergleichsweise kleine Ablösearbeit hatten, nämlich die (100)- und (111)-Flächen.

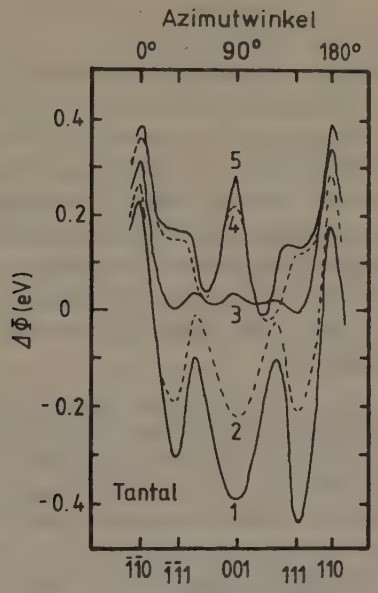


Abb. 21 Variation der Austrittsarbeit in der $(1\bar{1}0)$-Zone einer Tantalprobe bei einem Restgasdruck von $p \approx 4 \times 10^{-9}$ mbar. Die Messungen 1 bis 5 wurden innerhalb von 45 Minuten durchgeführt.

4.2.3 Änderung der Austrittsarbeit bei Sauerstoffaufnahme

In einer weiteren Reihe von Untersuchungen wurde die Änderung der Elektronenaustrittsarbeit bei der Oxidation mit reinem Sauerstoff gemessen, wobei der Druck des Restgases zwischen $1 - 2 \times 10^{-10}$ mbar lag. Die Oxidation erfolgte dagegen mit

Sauerstoffdrucken im Bereich 0.5 x 10^{-9} bis einige 10^{-8} mbar. Der Anteil an Verunreinigungen im eingelassenen Sauerstoffgas war geringer als 1 %.

Die Messungen wurden bei festgehaltener Orientierung durchgeführt. Ergebnisse für Tantal sind in Abb. 22 a) für die Kristallrichtungen [110], [111] und [100] dargestellt. Die Änderung der Elektronenaustrittsarbeit wurde mit einem y-t-Schreiber automatisch aufgezeichnet, während in dieser Zeit der Sauerstoffdruck im Rezipienten konstant gehalten wurde. Nach jeder Messung wurde die Kristalloberfläche wieder durch erneutes Entgasen in den sauberen Ausgangszustand gebracht. Innerhalb der gegebenen Meßgenauigkeit von etwa ± 10 mV konnten die gezeigten Resultate reproduziert werden. Entsprechende Ergebnisse für die [110] und [100] Richtung einer Niobprobe sind in Abb. 22 b) dargestellt.

In ihrem qualitativen Verhalten sind die Änderungen der Austrittsarbeiten für beide Metalle und die unterschiedlichen Richtungen gleich: Zunächst erfolgt eine Abnahme der Austrittsarbeit, die nach Durchlaufen eines Minimums wieder ansteigt und über den Ausgangswert hinaus zunimmt, bis ein Sättigungswert erreicht ist. Danach fällt dieser Wert wieder langsam ab. Quantitativ sind die Ergebnisse verschieden. Die anfängliche Abnahme ist bei den Flächen mit der kleinen Austrittsarbeit am geringsten, dagegen ist ihre anschließende Zunahme wesentlich größer, so daß im Endergebnis die Austrittsarbeit für alle Flächen etwa den gleichen Wert erreicht. Die Einzelresultate sind zum Vergleich in Tab. 1 zusammengefaßt. Ähnliche Ergebnisse für die verschiedenen kristallografischen Richtungen wurden für Niob auch schon von Pantel u.a. [59] berichtet und nur für die [110]-Richtung bei Tantal von Fehrs und Stickney [61].

Probe	Fläche	$\Delta\Phi^{Min}$ (eV)	$\Delta\Phi^{Max}$ (eV)
Ta	(110)	0.55	0.8 - 1.0
Ta	(111)	~ 0.25	0.9 - 1.2
Ta	(100)	~ 0.15	1.2 - 1.5
Nb	(110)	0.45	0.8 - 1.2
Nb	(100)	~ 0.3	1.7 - 1.9

Tab. 1 Änderungen der Austrittsarbeit bei der Sauerstoffbegasung von Tantal und Niob für verschiedene Kristallflächen.

$\Delta\Phi^{Min}$: Absolutwert der Austrittsarbeitänderung

$\Delta\Phi^{Max}$: Zunahme der Austrittsarbeit vom Minimum bis zum Erreichen des Maximums.

Für die (110)-Fläche wurde $\Delta\Phi^{Min}$ jeweils nach der direkten Methode gemessen, während für die anderen Richtungen nur kontinuierliche Messungen durchgeführt wurden. Wegen des im Text erläuterten 'Schatteneffekts' sind diese Ergebnisse von der Meßgeometrie abhängig, daher können hier nur ungefähre Werte angegeben werden.

Insgesamt ist die Zunahme der Austrittsarbeit durch die Oxidation von der gleichen Größenordnung wie das Kontaktpotential $\Delta\emptyset$, das sich aus der in Kapitel 5 beschriebenen Auswertung der Tunnelkennlinien ergibt. Aber das Ergebnis entspricht nicht ganz der ursprünglichen, aus den Messungen der Tunnelkurven abgeleiteten Erwartung. Aufgrund der größeren Asymmetrie bei den Tantalkontakten war auch ein größeres Oxidationspotential für die Tantaloxidation erwartet worden. Daß dieses experimentell nicht beobachtet wird, kann mit der Tatsache zusammenhängen, daß bei höheren Dosen die Änderung der Austrittsarbeit keine reine Dosisabhängigkeit zeigt: Anstieg und erreichter Maximalwert von $\Delta\Phi$ hängen vom Druck ab. Wie man aus Abb. 22 a) erkennt, nimmt bei höheren Dosen die Austrittsarbeit bei Tantal sogar wieder ab, wobei diese Abnahme sich auch dann fortsetzt, wenn die Sauerstoffzufuhr abgeschaltet wird. Eine solche deutliche Abnahme der Austrittsarbeit wurde dagegen innerhalb gleicher Meßzeiten beim Niob nicht beobachtet. Dieser Unter-

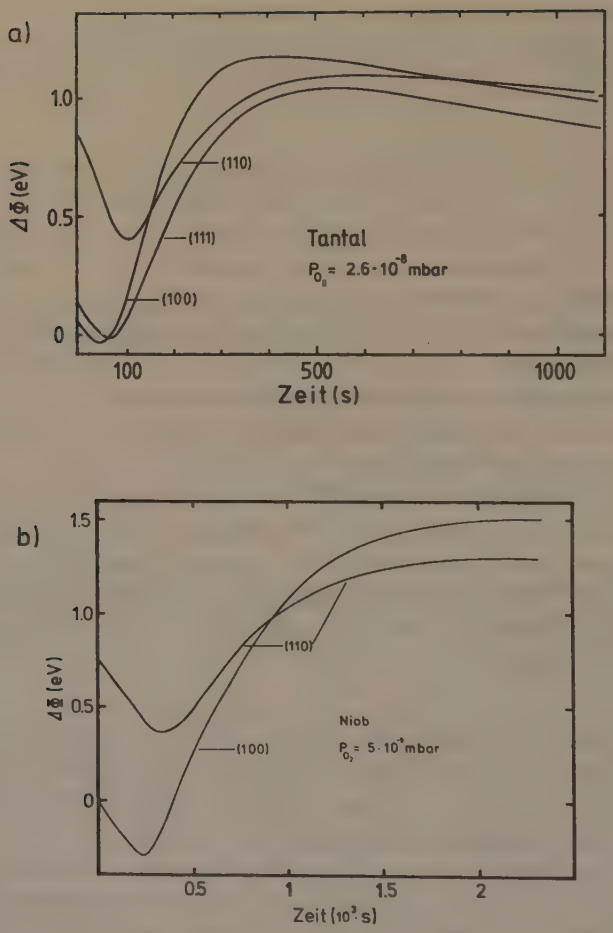


Abb. 22 Zeitliche Änderung der Austrittsarbeit verschiedener Kristallflächen, während der Oxidation mit Sauerstoff
a) Für Tantal (100), (110) und (111)-Flächen
b) Für Niob (100) und (110)-Flächen
Der tatsächliche Sauerstoffdruck zwischen den Elektroden ist niedriger als in den Bildern angegeben (zur Erläuterung siehe Text).

schied erscheint jedoch wesentlich auch im Hinblick auf ein Verständnis der starken Streuung der Kennlinien luftoxidierter Tunnelkontakte bei Tantal. Dieser Punkt wird im Kapitel 5 weiter diskutiert.

Von anderen Autoren [62] ist eine Abnahme der Austrittsarbeit für Tantal und Niob bei der Sauerstoffbegasung mit höheren Dosen ebenfalls schon berichtet worden. Eigene Versuche mit ähnlichem Ergebnis erscheinen, ebenso wie das zitierte Literaturergebnis, deshalb jedoch vorläufig unzureichend gesichert, weil bei diesen hohen Dosen der Reaktionskoeffizient für die Sauerstoffaufnahme bereits sehr klein ist, und daher schon geringe Verunreinigungen von anderen reaktiven Gasen einen Einfluß auf die Oberflächenpotentiale haben können. Untersuchungen in diesem Dosisbereich (oder über so lange Zeiten) erfordern daher noch höhere Ansprüche an die Reinheit des zugeführten Sauerstoffes und Einhaltung von UHV-Bedingungen, als bei den vorliegenden Untersuchungen gewährleistet war, um die Beobachtung eines 'Dreckeffektes' ausschließen zu können. Wie weit tatsächlich wieder eine Abnahme der Elektronenaustrittsarbeit mit zunehmender Dicke der Oxidschicht oder mit der Zeit erfolgt, wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht.

In den Abbildungen 22 a) und b) wurde die Änderung der Ablöse-arbeit bewußt nur über der Zeit und nicht, wie teilweise üblich, über der Dosis aufgetragen. Der Grund dafür ist folgender: Solange der Haftkoeffizient der Probenoberfläche groß ist, d.h. dicht bei 1 liegt, bleibt der größere Teil der Sauerstoffmoleküle, die auf die Oberfläche der Tantal- oder Niobkugel treffen, dort haften, so daß die Probe selbst für das Volumen zwischen den beiden Elektroden wie eine zusätzliche Pumpe wirkt. Damit ist der tatsächliche Druck dort niedriger als der für den Rezipienten angezeigte. Dieser Effekt hängt natürlich von der Größe des Volumens zwischen den Elektroden und damit von deren Abstand ab. Um diesen Zusammenhang zu zeigen, sind in Abb. 23

die Messungen (a) und (b) dargestellt, bei denen die Austrittsarbeitsänderung auf der (110)-Oberfläche einer Niobprobe bei gleichem Druck aber unterschiedlichen geometrischen Bedingungen jeweils als Funktion der Zeit gemessen wurde. Kurve (a) zeigt eine Messung, bei der sich die Goldelektrode in einem festen Abstand von 0.07 mm von der Probe befand. Bei der Kurve (b) war der Abstand größer und betrug etwa 0.1 mm. Die Kurve (c) zeigt das Ergebnis einer diskontinuierlichen Messung, bei der die Probe jeweils während der Begasung weggefahren wurde. Zur Messung wurde die Gaszufuhr jeweils abgeschaltet, wobei der Sauerstoff jeweils innerhalb weniger Sekunden abgepumpt wurde, d.h. für die Kurve (c) erhält man durch Multiplikation der Abzissenskala mit 1.3×10^{-8} mbar die tatsächliche Dosissakla. Der durch die Goldelektrode bewirkte "Schatteneffekt" wird sichtbar durch die langsamere Variation der Austrittsarbeit als Funktion der Zeit für die Kurven (a) und (b) im Vergleich zu (c). Man kann aufgrund einer genaueren quantitativen Analyse dieses Effektes, die hier nicht wiedergegeben wird, darauf schließen, daß die Verschiebung in der Zeitskala durch einen Haftkoeffizienten wenig kleiner als 1 zu erklären ist.

Außer einer Verschiebung in der Zeitskala nimmt auch die Tiefe des Minimums ab, wenn man von der diskreten zur kontinuierlichen Messung übergeht. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Sauerstoffadsorption über der Probenoberfläche bei der kontinuierlichen Messung inhomogen ist und man daher immer einen gewissen Mittelwert der durch Kurve (c) dargestellten Austrittsarbeit mißt. Ebenfalls eingezeichnet in Abb. 23 sind die Ergebnisse von Pantel u.a. [59] (Kurve (d)).

Obwohl die Ergebnisse qualitativ ähnlich sind, gibt es einige Abweichungen in bezug auf die Dosisskala. So tritt bei Pantel u.a. das Minimum bei 0.6 L (1 L = 10^{-6} Torr·s) anstatt bei 1.42 L auf, wie es in der vorliegenden Arbeit gemessen wurde. Diese Diskrepanz ist offensichtlich auf die Verwendung unterschied-

licher Systeme zur Messung des Druckes zurückzuführen. Kurz gesagt, mißt man ohne entsprechende Vorsichtsmaßnahmen infolge der Getterpumpwirkung der Ionisationsröhre während der auf extreme UHV-Bedingungen folgenden Gaszufuhr einen zu kleinen Druck. Da dieser Punkt für die quantitativen Belange der vorliegenden Arbeit nicht von Bedeutung ist, soll in diesem Zusammenhang nur auf die gebotene Vorsicht bei der Verwendung einer Dosisskala hingewiesen werden.

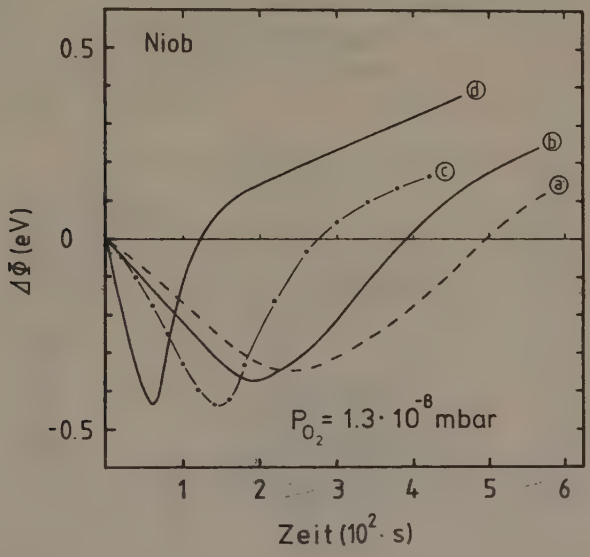


Abb. 23 Zeitliche Änderung der Austrittsarbeit für die (110)-Oberfläche einer Niobprobe bei konstantem Druck.
a) Kontinuierliche Messung mit 0.07 mm mittlerem Elektrodenabstand
b) wie a) mit 0.1 mm Elektrodenabstand
c) diskrete Messung
d) Ergebnis aus [59] nach Umrechnung der Dosisskala in eine Zeitskala

5. Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

5.1 Die Polaritätsabhängigkeit des Tunnelleitwerts

Das auffallendste Ergebnis aus den Messungen des differentiellen Leitwerts als Funktion der Spannung ist die starke Asymmetrie der Kennlinien einer Vielzahl luftoxidierter Tunnelkontakte auf Niob und besonders auf Tantalbasis. Ähnlich starke Asymmetrien wurden bisher nur bei $Al/Al_2O_3/Pb$ Tunnelkontakten gefunden. Die Ähnlichkeit dieser Erscheinung für drei Kontakte auf Niob, Tantal und Aluminium zeigt ein Vergleich der Kennlinien, die in Abb. 24 dargestellt sind.

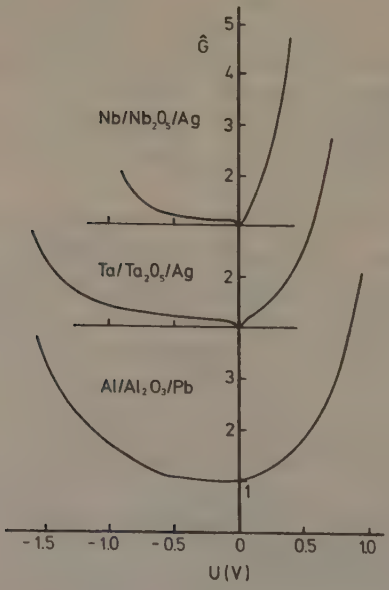


Abb. 24 Normierter differentieller Leitwert als Funktion der Spannung für verschiedene MOM Tunnelkontakte. Der Kontakt auf Aluminiumbasis wurde nach der konventionellen Methode durch kreuzweises Aufdampfen der Elektroden auf einen Glassubstratträger hergestellt (siehe z.B. [27]).

Von Brinkmann u.a. [15] wurde bereits festgestellt, daß die modellmäßige Beschreibung einer so starken Asymmetrie des Tunnelleitwerts in einem Ein-Band Modell zu physikalisch unvernünftigen Ergebnissen führt. In welchem Maß dies gerade für das in Abb. 25 gezeigte Beispiel des $Ta/Ta_2O_5/Ag$ Kontakts zutrifft, soll im folgenden Abschnitt 5.1.1 gezeigt werden, bevor daran anschließend über die Ergebnisse des Zwei-Band Modells berichtet wird.

5.1.1 Versagen des Ein-Band Modells

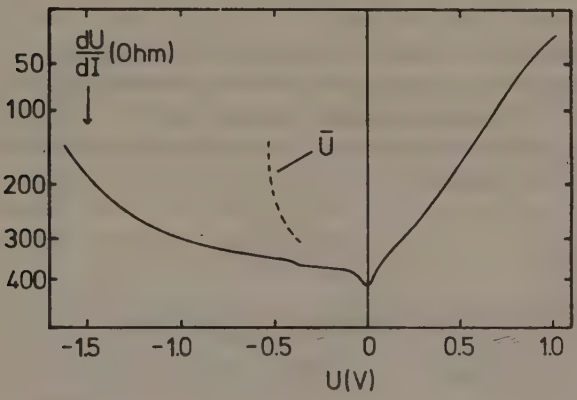


Abb. 25 Differentieller Widerstand als Funktion der Spannung für einen $Ta/Ta_2O_5/Ag$ Tunnelkontakt bei T = 77 K. Kontaktfläche: $F = 3.6 \times 10^{-4}$ mm^2
Das Bild zeigt die direkte Kennlinienaufzeichnung des x-y-Schreibers mit apparativ bedingter Nichtlinearität der Ordinatenskala.
Die gestrichelt gezeichnete Kurve zeigt den Verlauf der Mittelwerte der Spannungen zum jeweils gleichen Leitwert.

Aus der Vielzahl asymmetrischer Kennlinien wurde die in Abb. 25 gezeigte ausgewählt und der folgenden Diskussion zugrundegelegt. Dazu wurden in diese Darstellung gleichzeitig die Mittelwerte $\bar{U}$ der Spannungen, die auf beiden Kennlinienzweigen zum jeweils gleichen Leitwert gehören, als gestrichelte Kurve eingezeichnet. Bei kleinen Änderungen des Leitwertes ist $\bar{U}$ weniger durch die Variation der Hintergrundleitfähigkeit als vielmehr durch die grobe Nullpunktsanomalie bestimmt. Dagegen ist der bei großen Leitwerten erreichte Wert von $\bar{U}$ ein geeignetes Maß für die Stärke der Asymmetrie und wird im folgenden im Sinne einer physikalisch meßbaren Größe als "Asymmetrie" bezeichnet. Für die in Abb. 25 dargestellte Kennlinie beträgt also die Asymmetrie $\bar{U} = -0.53$ V. Sie ist ein Beispiel für einen Kontakt, bei dem die Asymmetrie besonders groß war.

Zur Erläuterung der Schwierigkeiten, eine so starke Kennlinienasymmetrie durch das Ein-Band Modell zu erklären, genügt im folgenden die Berechnung des Tunnelleitwerts bis zum quadratischen Term in der Potenzreihenentwicklung nach U. Stellt man das Ergebnis in der Form

$$G(U) = G(o)\left[1 + \left(\frac{U - U_o}{U^*}\right)^2\right] \qquad (5.1)$$

dar, so gilt für einen beliebigen $\kappa(E)$-Verlauf

$$G(o) = eFS_oC \exp\{-2L\bar{\kappa}(o,o)\} \qquad (5.2)$$

Für das Ein-Band Modell, d.h. bei Berücksichtigung der Gl.(1.6) und (1.8) in (5.1), erhält man für U_o einen oberen Grenzwert. Es gilt:

$$|U_o| < \frac{1}{3}\frac{\Delta\Phi/e}{L\bar{\kappa}(o,o)} \qquad (5.3)$$

Diese Beziehung wurde in anderer Form auch von Brinkmann u.a. [15] angegeben. $L\bar{\kappa}(o,o)$ kann mit der experimentell bekannten Größe $G(o) \cdot F^{-1}$ und einen für Metalle in der Größenordnung

abschätzbaren Wert von S_oC aus Gl. (5.2) bestimmt werden. Eine ausführliche Diskussion dieses Sachverhaltes wurde von Gärtner und Hahn in [42] durchgeführt. Unter Berücksichtigung der dort gegebenen Abschätzung für S_oC und den Werten G(o) und F erhält man für den Kontakt, dessen Kennlinie in Abb. 25 dargestellt ist

$$7 \leq L\,\bar{\kappa}\,(o,o) \leq 9 \qquad (5.4)$$

und mit $|U_o| = 0.53$ eV erhält man aus Gl. (5.3)

$$\Delta\phi > 11 \text{ eV}$$

Dieses Ergebnis ist ganz offensichtlich mit den Erfahrungen über die Größenordnung charakteristischer Ablösearbeiten unverträglich. Beispielsweise betragen die Potentiale für den Elektronenaustritt ins Vakuum bei den hier vorkommenden Metallen höchstens etwa 5 eV. Abgesehen davon ist die Voraussetzung für die Gültigkeit der effektive Masse Näherung, nämlich die energetische Nähe zu einer der Bandkanten, mit Sicherheit nicht mehr erfüllt, da schon die Abstände von Leitungs- und Valenzbandkanten im Ta_2O_5 und Nb_2O_5 wesentlich geringer sind als der oben abgeschätzte Wert.

Im folgenden Abschnitt wird gezeigt, daß die Berücksichtigung der Bandstruktur die beobachtete Kennlinienasymmetrie zwanglos erklärt, ohne daß extreme Annahmen über den Potentialverlauf in der Schwelle erforderlich sind.

5.1.2 Kennlinienasymmetrie und Zwei-Band Modell

Innerhalb des Zwei-Band Modells wird die Bandstruktur des Isolators, d.h. das Verschwinden von κ an beiden Rändern der Energielücke berücksichtigt, indem die effektive Masse Näherung durch die Franz'sche Relation ersetzt wird. Ein wesentlicher,

in früheren Arbeiten [13-23] seltsamerweise offenbar übersehener Punkt, auf den inzwischen auch von anderen Autoren hingewiesen wurde [8,9], ist die Tatsache, daß die gegenüber der effektive Masse Näherung stärkere Krümmung des $\kappa(E)$-Verlaufs auch bei wesentlich geringeren Kontaktspannungen bereits zu einem stark asymmetrischen Kennlinienverlauf führt. Man versteht diesen Sachverhalt qualitativ, wenn man sich klarmacht, daß ein trapezförmiger Potentialverlauf in der Schwelle nur deshalb zu einem asymmetrischen Kennlinienverlauf führt, weil die $\kappa(E)$-Beziehung nichtlinear ist. Aus diesem Grunde hängt nämlich für eine gegebene Elektronenenergie E der in die Tunnelwahrscheinlichkeit eingehende Mittelwert $\bar{\kappa}(E,U)$ des Dämpfungsparameters κ vom Vorzeichen der Spannung ab. Wie man der Abb. 26 anschaulich entnimmt, ist der $\kappa(E)$-Verlauf bei der Franz'schen Relation gegenüber der effektive Masse Näherung stärker gekrümmt. Entsprechend stärker ist die Auswirkung eines asymmetrischen Potentialverlaufs auf die Asymmetrie der Kennlinie.

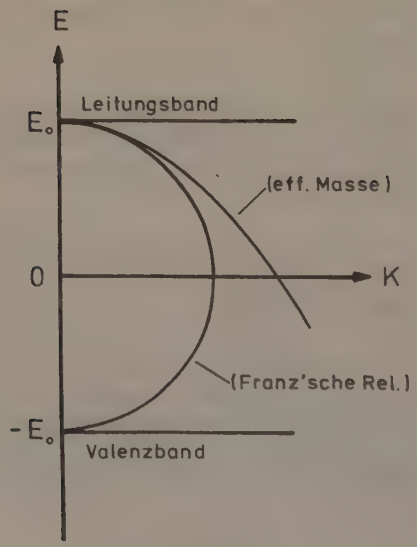


Abb. 26 Schematische Darstellung der effektive Masse Näherung Gl. (1.4) und der Franz'schen Relation Gl. (1.6)

Gegenüber dem Ein-Band Modell enthält die Franz'sche Relation als zusätzlichen Parameter die Energielücke, die nach Abb. 3 durch 2 E_o gegeben ist. Weitere Parameter sind die mittlere Ablösearbeit $\bar{\phi} = \frac{1}{2}(\phi_1 + \phi_2)$, das Kontaktpotential $\Delta\phi = \phi_2 - \phi_1$ und die Dicke L der Tunnelbarriere. Sind diese Parameter fest vorgegeben, so kann der normierte differentielle Leitwert $\hat{G}(U)$ auf numerischem Weg berechnet werden. Für diese Rechnungen wurden für die Energielücke des Isolators aus der Literatur bekannte Werte benutzt. Der Parameter E_o ist also nicht angepaßt. Die verwendeten Werte sind 2 E_o = 4.5 eV für Ta_2O_5 [64] und 2 E_o = 3.4 eV für Nb_2O_5.

Mit den experimentell bekannten Werten für G(o) und F und dem von Gärtner und Hahn [42] abgeschätzten Wertebereich für S_oC kann für jeden Kontakt ein der Abschätzung (5.4) entsprechender Wertebereich für $L\bar{\kappa}(o,o)$ über die Beziehung (5.2) berechnet werden. Wenn im folgenden Werte für die Dicke L der Tunnelbarriere angegeben werden, so gelten diese stets für den Mittelwert des jeweils für $L\bar{\kappa}(o,o)$ abgeschätzten Wertebereichs. Bei gegebenem ϕ_1 und ϕ_2 ist damit L ebenfalls vorgegeben. Die sich aus der Abschätzung von S_o C ergebende Unsicherheit in L beträgt dann etwa $\pm$ 2 Å. Eine unterschiedliche Wahl von L bzw. $L\bar{\kappa}(o,o)$ innerhalb dieses Bereichs hätte auf die dargestellten Ergebnisse keine wesentliche Auswirkung. [*]

Die damit verbliebenen zwei Parameter $\bar{\phi}$ und $\Delta\phi$ bzw. ϕ_1 und ϕ_2 wurden durch Adjustierung der gerechneten Kurve so bestimmt,

---

[*] Präzise gesagt, kann man nicht die geometrische Barrierendicke L, sondern eine effektive Barrierendicke $L \cdot \sqrt{\frac{m^*}{m_o}}$ aus den Kennlinien bestimmen, welche nur bei effektive Masse $\frac{m^*}{m} = 1$ mit der geometrischen Barrierendicke übereinstimmt. Diese effektive Barrierendicke ist bei der Angabe von Zahlenwerten in Å gemeint.

daß die Variation des Leitwerts der gemessenen Kennlinien bei hohen Spannungen optimal wiedergegeben wird. Das Ergebnis einer solchen Anpassung für die in Abb. 25 dargestellte, stark asymmetrische Kennlinie eines $Ta/Ta_2O_5/Ag$ Kontakts lautet:

$\phi_1 = 0.84$ eV und $\phi_2 = 2.9$ eV

L ergab sich damit zu 15.5 Å

Wie ein Vergleich der gerechneten Kennlinien mit der Messung in Abb. 27 zeigt, wird der gemessene Leitwert bei positiven und hohen negativen Spannungen gut durch das Modell beschrieben.

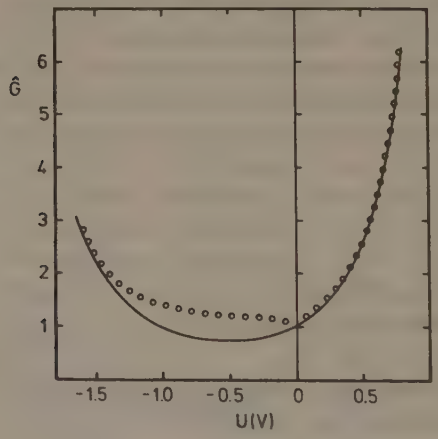


Abb. 27 Relativer differentieller Leitwert als Funktion der Spannung. o o o o o experimentelles Ergebnis aus Abb. 25. Die durchgehende Kurve zeigt eine Rechnung im Zwei-Band Modell mit den Parametern:
$L\bar{k}(o,o) = 8$, $2E_o = 4.5$ eV, $\phi_{Ta} = 0.84$, $\phi_{Ag} = 2.9$ eV
L = 15.5 Å

Nur im Bereich kleiner und mittlerer negativer Spannungen treten deutliche Abweichungen auf. Diese Abweichungen, die bei kleiner Spannung bereits als grobe Nullpunktsanomalie bezeichnet und dargestellt wurden, werden im folgenden noch ausführlich diskutiert.

Außer der guten Wiedergabe der gemessenen Spannungsabhängigkeit des Leitwerts wird mit $\Delta\Phi \approx 2$ eV ein Wert für das Kontaktpotential gefunden, der als Differenz typischer Werte für Ablösearbeiten auf Metalloberflächen physikalisch vernünftig erscheint. Das Ergebnis des Ein-Band Modells mit $\Delta\Phi > 11$ eV und seine Unverträglichkeit mit der physikalischen Erwartung wird durch das Zwei-Band Modell vollständig aufgehoben. Dies wird ohne Einführung eines weiteren adjustablen Parameters allein durch Ersetzen der effektive Masse Näherung durch eine realistischere $\kappa(E)$-Beziehung erreicht.

Abb. 28 zeigt mit maßstabsgerechter Darstellung der Ordinate das Schema der Elektronenpotentiale bei U = O, wie es sich aus den gewonnenen Parametern ergibt. Solange man sich auf die Auswertung von Tunnelkennlinien beschränkt, kann anstatt $\overline{\Phi}$ auch $2E_o - \overline{\Phi}$ als mittlerer Abstand zum Leitungsband genommen werden. Wie bereits in Kap. 1.2 erwähnt, ist es nicht möglich, diese beiden Fälle modellmäßig zu unterscheiden. Der in Abb. 27 dargestellte Fall berücksichtigt daher schon die Erfahrung, daß Ta_2O_5 als anodisch gebildetes Oxid ein Elektronenleiter [66] ist. Da in der Franz'schen Ralation die effektiven Massen für Elektronen und Löcher als gleich angenommen werden, bedeutet Elektronenleitung demnach, daß die Fermienergie energetisch näher zum Leitungsband liegt.

Das Vorzeichen der Kennlinienasymmetrie, und daraus folgend das Vorzeichen des Kontaktpotentials, bedeutet eine positive Aufladung der Tantal-Seite. Dieses Vorzeichen wird auch aufgrund der während der Oxidation gemessenen Austrittsarbeitsänderung erwartet und folgt gleichfalls aus theoretischen

Vorstellungen [67] über die Entstehung von Oxidschichten in dem hier relevanten Schichtdickenbereich, in dem für die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts zwischen den Elektronen des chemisorbierenden Sauerstoffs einerseits und den Metallelektronen andererseits der Elektronenaustausch durch den Tunneleffekt noch maßgebend ist. Das sich dabei zwischen Metall und Chemisorbat aufbauende elektrische Feld erweist sich als notwendig und maßgebend dafür, daß innerhalb meßbarer Zeiten die Oxidschicht über die Dicke einer Monolage hinaus weiterwächst.

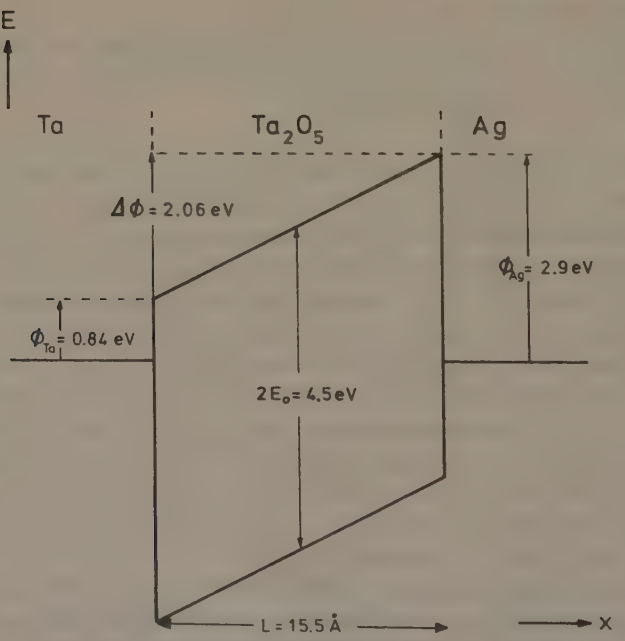


Abb. 28 Elektronenpotentiale in dem Ta/Ta_2O_5/Ag Tunnelkontakt, dessen Kennlinie in Abb. 25 dargestellt ist, nach dem Ergebnis der Kennlinienanpassung im Zwei-Band Modell.

Dieser von Cabrera und Mott [68] erstmals beschriebene Grenzfall enthält als Konsequenz, daß der für das Schichtdickenwachstum notwendige Ionenstrom selber die Wachstumsgeschwindigkeit begrenzt. Da dieser Ionenstrom einerseits feldunterstützt ist und das Potential andererseits nur bis zu einem von der Natur des Anions abhängigen Grenzwert ansteigt, nimmt der Ionenstrom mit zunehmender Schichtdicke sehr schnell ab und führt schließlich zu einem nicht mehr beobachtbaren Schichtdickenwachstum. Das dabei entstandene Oxidationspotential kann, mit im folgenden noch erläuterten Vorbehalten, als Änderung der Elektronenaustrittsarbeit gemessen werden.

Berücksichtigt man den Anspruch an die Genauigkeit, die man aufgrund so einfacher Modellvorstellungen von numerischen Ergebnissen erwarten kann, so ist das für die Kennlinie in Abb. 25 bestimmte Kontaktpotential $\Delta\Phi \approx 2$ eV in guter Übereinstimmung mit den ca. 1.5 eV Oxidationspotential, auf die man aus der Änderung der Elektronenaustrittsarbeit schließt. Eine genaue Übereinstimmung wäre aus den modellmäßigen Vorstellungen auch nur unter folgenden Voraussetzungen zu erwarten: Erstens dürfte sich das auf der reinen Metalloberfläche bereits vorhandene Dipolpotential Φ_D, dessen physikalische Ursache im Abschnitt 1.2 erläutert wurde, bei der Oxidation nicht ändern, oder anders gesagt, müßte das Φ_D am 'Kontakt' Metall-Vakuum den gleichen Wert haben wie bei ausgebildeter Oxidschicht am Kontakt Metall-Isolator. Zweitens dürfte das Oxidationspotential, d.h. der Überschuß an ionisiertem Sauerstoff an der Oxidoberfläche, durch das Aufdampfen der Gegenelektrode nicht abgebaut werden. Daß beide Bedingungen und vor allem die letztgenannte nicht immer erfüllt sind, sondern vielmehr in Abhängigkeit von den Präparationsbedingungen unterschiedliche Potentiale auftreten, zeigt das bereits in Kap. 3 dokumentierte Spektrum unterschiedlicher Kennlinien, das im folgenden Abschnitt noch ausführlicher und auch quantitativ diskutiert wird.

5.2 Auswertung der Kennlinien im Zwei-Band Modell

Bereits ohne Durchführung einer detaillierten Analyse der Kennlinien im Rahmen des Zwei-Band Modells kann man aus der größeren Spannungsabhängigkeit des Leitwerts bei Kontakten auf Niob gegenüber denen auf Tantal darauf schließen, daß die charakteristischen Energieparameter der Nb_2O_5-Tunnelbarriere gegenüber der Ta_2O_5-Barriere entsprechend kleiner sein müssen. Diese Beobachtung paßt zu der um etwa 1 eV kleineren Energielücke des Niobpentoxids. Gleichzeitig wird, absolut gesehen, auch eine größere Variationsbreite der Ergebnisse für Kontakte auf Tantal gefunden. In einer zusammenfassenden Darstellung wird in den folgenden Abschnitten über die Auswertung zahlreicher Einzelergebnisse im Zwei-Band Modell berichtet.

5.2.1 Luftoxidierte Kontakte

Für die Vielzahl von Kennlinien auf Tantal und Niob präparierter Kontakte wurden die Schwellenparameter $\overline{\emptyset}$ und $\Delta\emptyset$ für das Zwei-Band Modell nach dem bereits im Abschnitt 5.1.2 erläuterten Verfahren bestimmt. Dabei konnte die bereits getroffene Feststellung, daß die Adjustierbarkeit des positiven Kennlinienzweiges gut ist und die Wiedergabe der Kennlinie bei mittleren negativen Spannungen meist schlecht, bzw. nicht möglich ist, aus weiteren Messungen bestätigt werden. In Abb. 29 sind dazu in weiteren Beispielen auch Ergebnisse an $Nb/Nb_2O_5/Ag$ Kontakten dargestellt, während Tab. 2 einen Überblick über eine Anzahl durch numerische Anpassung bestimmter Werte für die Schwellenparameter $\emptyset_1$, $\emptyset_2$ gibt.

Entsprechend der Feststellung, daß die Variationsbreite der gemessenen Kennlinien bei Kontakten auf Tantal größer ist als auf Niob, ergibt die Auswertung auch eine größere Streubreite für die Elektronenpotentiale der Kontakte auf Tantal. Als Ablösearbeiten für elektronische Anregung vom Basismetall in das

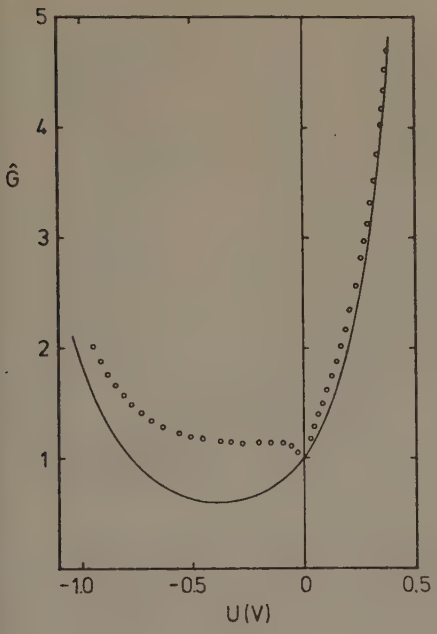
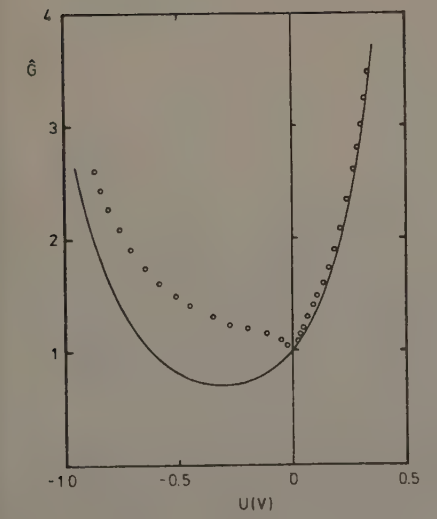
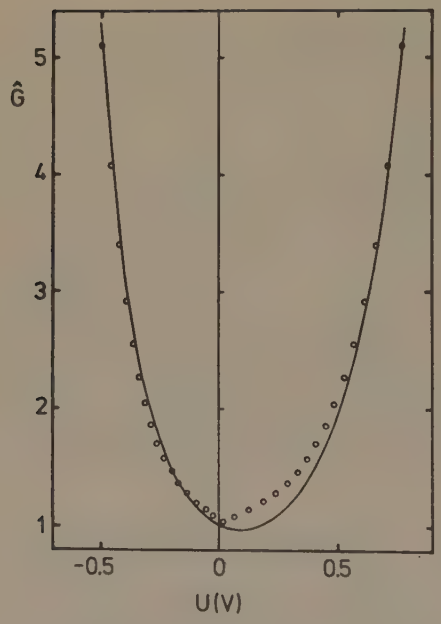


Abb. 29
Normierter differentieller Leitwert als Funktion der Spannung.
"o o o o" Messung
"_____" Rechnung im Zwei-Band Modell

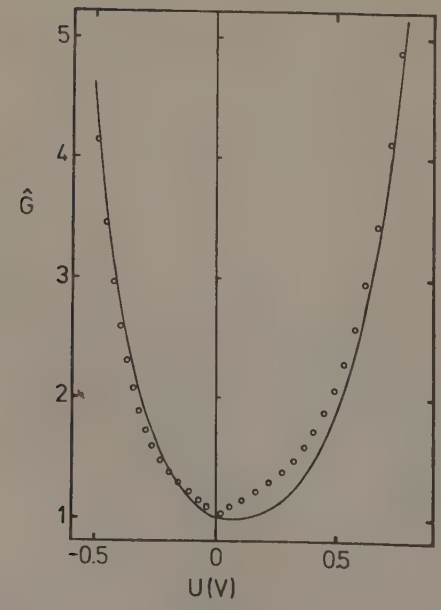
a)
$Nb/Nb_2O_5/Ag$ Kontakt, T = 1.5 K
Modellparameter: $2E_o$ = 3.4 eV, $L\bar{\kappa}(o,o)$ = 10.5, ϕ_{Nb} = 0.48 eV, ϕ_{Ag} = 2.38 eV, L = 23.9 Å



b)
$Nb/Nb_2O_5/Ag$ Kontakt, T = 1.5 K
Modellparameter: $2E_o$ = 3.4 eV, $L\bar{\kappa}(o,o)$ = 10, ϕ_{Nb} = 0.5 eV, ϕ_{Ag} = 2.1 eV, L = 22.8 Å



c)
$Ta/Ta_2O_5/Ag$ Kontakt, T = 4,2 K
Modellparameter: $2E_o$ = 4.5 eV,
$L\bar{\kappa}(o,o)$ = 7.9, ϕ_{Ta} = 1.51 eV,
ϕ_{Ag} = 0.62 eV, L = 17.3 Å



d)
$Ta/Ta_2O_5/Ag$ Kontakt, T = 4.2 K
Modellparameter: $2E_o$ = 4.5 eV,
$L\bar{\kappa}(o,o)$ = 8.2, ϕ_{Ta} = 1.53 eV,
ϕ_{Ag} = 0.71 eV, L = 17.6 Å

Leitungsband des jeweiligen Oxids findet man für Tantal ϕ_{Ta} = 0.6 bis 1.9 eV und für Niob ϕ_{Nb} = 0.4 bis 0.5 eV. Die Ablösearbeit ϕ_{Ag} aus dem Silber liegt bei Kontakten auf Niob zwischen ~1.0 und ~2.4 eV. Die Kennlinien haben also stets eine negative Asymmetrie, wobei ein maximales Kontaktpotential von $\Delta\phi$ = 1.9 eV gemessen wurde. Bei den Tunnelkontakten auf Tantalbasis liegen die Ablösearbeiten aus der Silberelektrode zwischen 0.6 und 3.2 eV. Der bisher beobachtete Maximalwert für $\Delta\phi$ beträgt hier etwa 2.3 eV. Im Gegensatz zu den Kontakten auf Niob treten beim Tantal auch Fälle mit negativem $\Delta\phi$ auf. Für diese gilt also $\phi_{Ta} > \phi_{Ag}$.

Tabelle 2

a) $Ta/Ta_2O_5/Ag$ Kontakte

	ϕ_{Ag}(eV)	ϕ_{Ta}(eV)	$\Delta\phi$(eV)
1	0.63	1.29	-0.60
2	0.74	1.28	-0.54
3	0.82	1.38	-0.56
4	0.92	1.49	-0.57
5	1.26	1.36	-0.1
6	1.56	1.85	-0.29
7	1.82	1.1	0.72
8	2.04	1.03	1.01
9	2.46	0.92	1.54
10	2.89	0.87	2.02
11	3.14	0.82	2.32
12	1.97	0.67	1.3
13	2.41	0.61	1.8

b) $Nb/Nb_2O_5/Ag$ Kontakte

	ϕ_{Ag}(eV)	ϕ_{Nb}(eV)	$\Delta\phi$(eV)
1	1.02	0.47	0.55
2	1.53	0.41	1.16
3	2.38	0.48	1.9
4	2.1	0.5	1.6
5	0.98	0.49	0.49

5.2.2 Plasmaoxidierte Kontakte

Kontakte, bei denen die Oxidbarriere durch eine Plasmaoxidation gebildet wurde, sind in ihrer Eigenschaft als Tunnelkontakte von schlechter Qualität. Dies gilt besonders für plasmaoxidierte Kontakte auf Niob, deren Kennlinien durch das Zwei-Band Modell und unter Annahme einer Rechteck- oder Trapezschwelle nicht mehr erklärt werden können. Der Anstieg des Leitwerts dieser Kontakte erfolgt zunächst eher linear mit $|U|$ als in Form einer Parabel, die für den Tunnelleitwert unabhängig von dem Wert der Ablösearbeiten erwartet wird. Soweit die Variation des Leitwerts damit noch durch die Verformung einer Potentialbarriere interpretiert werden darf, hat diese an den Phasengrenzen eher den Charakter einer allmählichen anstatt einer scharfen Grenze zwischen Metall und Isolator. Beispielsweise wurde zur Erklärung ähnlicher Kennlinien an $Nb/Nb_2O_5/Pb$ Kontakten von Schwarz [69] ein solcher stetiger Übergang dadurch erreicht, daß einer Rechteckschwelle von 0.2 eV Schwellenhöhe an den Phasengrenzen jeweils ein linearer Abfall des Potentials in der Form von Dreieckpotentialschwellen angefügt wurde.

Während die plasmaoxidierten $Nb/Nb_2O_5/Ag$ Kontakte für Anwendungen im Bereich tunnelspektroskopischer Untersuchungen in jeder Beziehung ungeeignete Tunnelkontakte sind, trifft diese Aussage für plasmaoxidierte $Ta/Ta_2O_5/Ag$ Kontakte nicht zu. Zwar liefern die plasmaoxidierten gegenüber den luftoxidierten Kontakten in bezug auf tunnelspektroskopische Untersuchungen der Phononenstrukturen etwas 'schlechtere' Resultate [52], zeichnen sich aber durch ihre sonstigen Eigenschaften, wie z.B. Temperatur- und Spannungsabhängigkeit des Leitwerts als 'gute' Tunnelkontakte aus.

Die schlechten Eigenschaften plasmaoxidierter Kontakte auf Niob sind offensichtlich auf die dielektrischen Eigenschaften des Niobpentoxids, d.h. hier insbesondere auf die gegenüber dem Tantaloxid kleinere Energielücke, zurückzuführen.

5.2.3 Diskussion

Die Tatsache, daß im Unterschied zu den $Ta/Ta_2O_5/Ag$ bei den $Nb/Nb_2O_5/Ag$ Kontakten keine Kennlinien mit positiver Asymmetrie zu finden sind, ist erkennbar darauf zurückzuführen, daß die Ablösearbeit $\emptyset_{Nb}$ an der Nb/Nb_2O_5 Phasengrenze offensichtlich einen festen und, wenn man den Absolutwert betrachtet, für alle Kontakte nahezu gleichen Wert hat. Im Gegensatz dazu ist die entsprechende Ablösearbeit $\emptyset_{Ta}$ bei Kontakten auf Tantal von Probe zu Probe verschieden. Obwohl in dieser Arbeit nicht festgestellt werden konnte, auf welche Unterschiede in der Präparation der Kontakte die Streuung der Ergebnisse zurückzuführen ist, - entsprechende Untersuchungen werden derzeit von M. Brunner [71] durchgeführt - sollen zunmindest die physikalischen Ursachen, die dafür infrage kommen, erörtert werden.

Grundlage für diese Betrachtungen ist die Vorstellung über den Metall-Isolator-Metall Kontakt, die im Kapitel 2 vorgestellt wurde. Nach dieser sind es im wesentlichen drei Größen, die für eine Beeinflussung der Ablösearbeit in betracht kommen: Die dielektrischen Eigenschaften des Oxids, d.h. die Größe der Energielücke und der nach [65] mit ihr korrelierten Dielektrizitätskonstanten, die Elektronenzustandsdichte im Metall und die als Elektronendonatoren oder -akzeptoren wirksamen Störstellen im Isolator. Solange man davon ausgehen kann, daß der Isolator zwar amorph [64 a)], jedoch stöchiometrisch in der Zusammensetzung als Pentoxid vorliegt, ist die Energielücke als ein Maß für die Bindungsenergie der gegebenen Ionenbindung und chemische Eigenschaft der Reaktionspartner vorgegeben. Hinweise für das Auftreten anderer Oxide mit anderen Energieparametern liegen nicht vor.

Wenn man Unterschiede der chemischen Eigenschaften ausschließen kann, so kommen als Ursache für die starke Streuung der Kontakteigenschaften strukturelle Störungen oder Verunreinigungen in der Metall-Isolator Grenzschicht infrage, die als Folge unter-

schiedlicher Bedingungen bei der Entstehung der Oxidschicht in beiden Phasen, Metall und Isolator, vorliegen. Solche unterschiedlichen Bedingungen sind auch durch verschiedene Oxidationsverfahren, wie z.B. thermische Oxidation oder Plasmaoxidation, gegeben.

Wie in Abschnitt 5.3 diskutiert wird, gibt es durch die grobe Nullpunktsanomalie und ihre Deutung als Elektrodeneffekt der Niob- bzw. Tantalelektrode einen experimentellen Hinweis darauf, daß in der metallischen Grenzschicht infolge der gestörten Gitterstruktur eine Reduzierung der Elektronenzustandsdichte auftritt. Es ist daher als denkbare Möglichkeit anzusehen, daß die Variation der Ablösearbeit $\emptyset_{Ta}$ auf graduelle Unterschiede der Störung des Elektronengases in der metallischen Grenzschicht zurückzuführen ist, und zwar in dem Sinne, daß das Dipolmoment über die Grenzschicht durch eine mehr oder weniger stark reduzierte Elektronendichte unterschiedliche Werte annimmt.

Andererseits ist bekannt, daß durch sehr hohe Störstellenkonzentrationen in einem Isolator oder Halbleiter die energetische Position der Fermienergie an das Störstellenniveau gebunden sein kann und die Ablösearbeit damit gleich der Ionisierungsenergie dieser Störstellen ist. Die Ionisierungsenergien elektronischer Störstellen sind für wesentlich dickere, durch anodische Oxidation auf Niob und Tantal gebildete Oxidschichten von Smyth und Tripp [70] bestimmt worden und werden von ihnen mit 0.45 eV beim Nb_2O_5 und etwa 0.6 eV beim Ta_2O_5 angegeben. Vergleicht man diese Werte mit den aus den Tunnelexperimenten bestimmten Ablösearbeiten, so liegt beim Niobpentoxid eine gute Übereinstimmung vor, während das aus den Kennlinien bestimmte Spektrum der Ablösearbeiten $\emptyset_{Ta}$ für elektronische Anregung aus dem Tantal in das Leitungsband des Tantalpentoxids mit seinem unteren Grenzwert dem der Ionisierungsenergie entspricht.

Als Schlußfolgerungen aus diesen Ergenissen werden folgende

Aussagen angesehen: Die Ablösearbeit ϕ_{Nb} der hier untersuchten $Nb/Nb_2O_5/Ag$ Kontakte lag durch einen stets gegebenen hohen Überschuß an Donatoren im Oxid an der Phasengrenze $Nb\text{-}Nb_2O_5$ fest ('Fermienergiepinning'). Dagegen sind die Verhältnisse bei $Ta/Ta_2O_5/Ag$ Kontakten offensichtlich gerade so, daß die Ablösearbeit ϕ_{Ta} durch eine über die Präparation unterschiedlich einstellbare Grenzschichtstruktur beeinflußbar ist.

Die Erfahrungen im Zusammenhang mit den Messungen der Austrittsarbeit und den elektronenmikroskopischen Untersuchungen der Schmelzkugeln von H. Stenzel [63] haben gezeigt, daß sowohl die Reinheit wie auch strukturelle und elektronische Eigenschaften der Oberfläche in starkem Maß von den Vakuumbedingungen, Temperaturbehandlung der Schmelzlinge und der kristallographischen Orientierung abhängen. Das insgesamt ausgewertete und bisher vorliegende Probenmaterial ist schon bezüglich dieser Ausgangsbedingungen nicht einheitlich und erklärt daher, zumindest teilweise, die starke Streuung der Ergebnisse.

Wie weitere Erfahrungen mit zahlreichen Tunnelkontakten gezeigt haben, hängen die Elektronenpotentiale auch von den Bedingungen der weiteren Präparation, wie dem Aufdampfen der Gegenelektrode [71], ab und schließlich treten am fertigen Kontakt noch Alterungs- und Nachformierungseffekte auf, die mit Änderungen der Schwellenparameter verbunden sind [72].

Die experimentellen Untersuchungen in diesem Punkt sind noch nicht abgeschlossen und werden, da sie Gegenstand einer noch laufenden Arbeit [71] sind, hier nicht weiter diskutiert. Aus dem gleichen Grund wird auch auf eine Diskussion der Ablösearbeit ϕ_{Ag} für elektronische Anregung aus der Silberelektrode in das Leitungsband des Isolators in dieser Arbeit verzichtet.

5.3 Grobe Nullpunktsanomalie

5.3.1 Theoretische Deutung

Wie in den vorigen Abschnitten gezeigt, kann die Variation des Tunnelleitwerts der nach Verfahren I präparierten Kontakte bei höheren Spannungen durch das Zwei-Band Modell befriedigend erklärt werden. Dagegen ist das Verhalten bei kleineren Spannungen im wesentlichen durch eine Anomalie gekennzeichnet, die in dieser Arbeit als grobe Nullpunktsanomalie bezeichnet wurde. Ein solches Verhalten des Tunnelleitwerts ist bereits häufiger gemessen worden, beispielsweise an hochdotierten Halbleitern [74] und an Halbmetallen [75]. Anomalien dieses Typs in unterschiedlicher Stärke wurden aber auch beim Tunneln in Metalle beobachtet: Während sie bei $Al/Al_2O_3/Sn$-Kontakten [28] als Variation von typisch etwa 1% des Leitwerts auftritt, beherrscht diese Anomalie bei Messungen an Tunnelkontakten auf Crom [76] auf Leitwertvariationen über typisch 1 bis 2 Zehnerpotenzen praktisch die gesamte Kennlinie und ein Hintergrundleitwert mit schwächerer Variation wird nicht beobachtet.

Ein prinzipielles Verständnis dieser bereits länger bekannten Kennlinienanomalie auch in ihren schwächer ausgeprägten Formen wurde erst durch die theoretischen Arbeiten von Altshuler u. Aronov [31] und McMillan [32] möglich. Nach den Ergebnissen dieser Arbeiten wird bei starker Unordnungsstreuung der Elektronen im Metall, wie sie z.B. durch hohe Fremdatomkonzentration oder im strukturell amorphen Zustand vorliegt, die Elektronenzustandsdichte in der Umgebung der Fermienergie gegenüber dem für Metalle bekannten Verhalten qualitativ verändert: Statt der für Anregungsenergien $\varepsilon = E - E_F$ klein gegen die Fermienergie praktisch konstanten Zustandsdichte $N(\varepsilon)$ ergibt sich ein der analytischen Form

$$N(\varepsilon) = N(o)\ (1 + \sqrt{\frac{|\varepsilon|}{\Delta}}) \qquad (5.5)$$

entsprechender Verlauf, der auch für negatives ε d.h. Lochanregungen gilt und ein singuläres Verhalten der Zustandsdichte bei E_F bedeutet. Diese Zustandsdichte N(ε) ist dem Tunnelleitwert direkt proportional und wird daher in der Leitwert-Spannungskennlinie gemessen. Es ergibt sich also eine um so stärkere Ausprägung der Anomalie, je kleiner Δ ist.

Die folgende kurze Erläuterung der genannten Theorien, die in der Sprache der Vielteilchentheorie der Festkörperphysik formuliert sind, beschränkt sich auf Feststellungen, welche für die Diskussion der eigenen experimentellen Befunde wichtig sind.

In der Theorie von Altshuler und Aronov kommt das singuläre Verhalten der Zustandsdichte bei kleinen Energien ε durch eine gleichzeitige Wirkung von Streuung an Strukturfehlern und Wechselwirkung zwischen den Elektronen zustande, wobei es auf das dielektrische Verhalten des Metalls bei niedrigen Frequenzen und kleinen Wellenzahlen ankommt. Ein explizites Ergebnis für Δ läßt sich für den Fall einer in Thomas-Fermi Näherung durch das Elektronengas selbst abgeschirmten Coulombwechselwirkung angeben:

$$\Delta = \frac{\varepsilon_o}{e^4 r_D^4} (3\hbar v_F l)^3 \qquad (5.6)$$

Dabei ist v_F die Fermigeschwindigkeit und l die mittlere freie Weglänge. Der Debyeradius r_D ist dabei als charakteristische Größe für die Abschirmung der Coulombwechselwirkung durch die Zustandsdichte N(o) über die Beziehung

$$r_D^2 = \frac{\varepsilon_o}{e^2 N(o)} \qquad (5.7)$$

gegeben.

Während damit die Theorie im Prinzip die Abhängigkeit des Parameters Δ von der Stärke der Unordnungsstreuung (d.h. von l) anzugeben gestattet, wird keine Aussage über die Variation von N(o) mit l gemacht.

Demgegenüber erweitert die Arbeit von McMillan insbesondere durch die Berücksichtigung von Lokalisierungseffekten Ansätze und Ergebnisse der erstgenannten Arbeit in einer stark verallgemeinerten Theorie des Metall-Isolator Phasenübergangs bei zunehmender Unordnungsstreuung. Nach dieser ergibt sich, daß parallel zu Δ auch N(o) abnimmt und beide Größen gleichzeitig und mit ihnen die elektrische Leitfähigkeit σ_o (bei $T = 0$) verschwindet.

Die Theorie von McMillan ist eine sogenannte Skalentheorie, welche allgemeine Zusammenhänge zwischen experimentell beobachtbaren Größen bei Annäherung an den Phasenübergang untersucht und dabei insbesondere die Exponenten von Potenzgesetzen liefert, mit denen meßbare Größen wie z.B. N(o), Δ und σ_o voneinander abhängen. Obwohl die Theorie von McMillan Aussagen über die parallele Entwicklung von Δ und N(o) im kritischen Bereich enthält, betreffen diese nur die allgemeine analytische Form des Zusammenhangs, dagegen bleiben Koeffizienten um bis zu einer Größenordnung unsicher. Für eine aktuelle Parameterdiskussion ist die Theorie daher unergiebig.

Eine Diskussion quantitativer Aspekte der Anomalie auf der Grundlage der erwähnten Theorien im Zusammenhang mit experimentellen Ergebnissen ist in der Literatur bisher nicht zu finden: Man beschränkt sich stets auf die Überprüfung der $\sqrt{\varepsilon}$-Abhängigkeit und ähnlicher qualitativer Aussagen, versucht dagegen nicht etwa den Absolutwert von Δ auf der Grundlage spezifischer Materialparameter zu berechnen. Diese Tatsache ist offensichtlich auf drei wesentliche Ursachen zurückzuführen, von denen eine bereits oben erwähnt wurde: Die Theorie von McMillan, die das Verhalten von metallischen Systemen beschreibt,

bei denen mit zunehmender Unordnungsstreuung gleichzeitig eine Lokalisierung der Leitungselektronen auftritt, enthält praktisch nur qualitative Aussagen. Weitere Gründe sind einerseits die für die meisten untersuchten 'Systeme' nicht bekannten in die Gl. (5.6) eingehenden materialspezifischen Parameter $N(o)$ und v_F und andererseits die teilweise noch unzureichenden Kenntnisse der dielektrischen Eigenschaften von Metallen. So gilt auch die in Gl. (5.6) angegebene Beziehung nur für eine spezielle Annahme über das dielektrische Verhalten des Metalls, bei der insbesondere die Wirkung von Phononenanregungen auf die Abschirmung der Elektron-Elektron Wechselwirkung vernachlässigt wurde.

Über die praktischen Schwierigkeiten einer quantitativen Diskussion auf der Grundlage der Gl. (5.6), die sich auch im aktuellen Fall ergeben, wird im folgenden Abschnitt berichtet.

5.3.2 Versuch einer quantitativen Diskussion

Im Zusammenhang mit den tunnelspektroskopischen Untersuchungen der supraleitenden Eigenschaften von Tantal und Niob [52] wurde - wie schon in Abschnitt 3.2.2 berichtet - eine Abschwächung der Phononenstrukturen in der Einteilchenzustandsdichte beobachtet, wobei eine gleichzeitig vorhandene Korrelation dieser Abschwächung mit der groben Nullpunktsanomalie festgestellt wurde: Je stärker die Nullpunktsanomalie ausgeprägt war, um so schwächer waren die Phononenstrukturen. In der oben zitierten Arbeit wurden die Abweichungen der Phononenstrukturen von der theoretisch erwarteten Stärke auf eine gestörte Übergangsschicht zwischen dem Metall mit wohlausgeprägten supraleitenden Eigenschaften und dem Oxid zurückgeführt. Die Korrelation mit der groben Nullpunktsanomalie wurde damit erklärt, daß diese Störung der Oberflächenschicht der Tantal- bzw. Niobelektrode auch die Ursache für das Auftreten der groben Nullpunktsanomalie ist. Bei der folgenden Diskussion soll untersucht werden, wie

weit es möglich ist, die Anomalie quantitativ zu verstehen, wenn man davon ausgeht, daß die stark gestörte Oberflächenschicht als amorphe Phase des Tantal bzw. Niob vorliegt. Die Annahme einer Oberflächenschicht mit stark gestörter Gitterstruktur erscheint schon wegen der nicht gegebenen Kohärenz der Gitterkonstanten an der Oxid-Metall Phasengrenze als naheliegend.

Eine gewisse Schwierigkeit bei der quantitativen Auswertung der Anomalie ergibt sich dadurch, daß die hier beobachteten Anomalien bei den $Ta/Ta_2O_5/Ag$ und $Nb/Nb_2O_5/Ag$ Kontakten relativ schwach sind und dabei durch die Variation des Hintergrundleitwerts noch überlagert werden. Dies muß bei einer quantitativen Bestimmung der Stärke der Anomalie (d.h. von Δ) berücksichtigt werden. Eine Möglichkeit, den Einfluß des Hintergrundleitwerts wenigstens teilweise zu eliminieren, besteht darin, jeweils den Mittelwert $\overline{G}(|U|) = 1/2\,[\hat{G}(U) + \hat{G}(-U)]$ gegen $\sqrt{U}$ aufzutragen. Bei solchen Kennlinien, die auf der groben Spannungsskala eine starke Asymmetrie zeigen, ist der Verlauf des theoretisch erwarteten Leitwerts ohne Berücksichtigung der Nullpunktsanomalie in dem begrenzten Spannungsbereich von $\pm$ 0.1 V um U = 0 in erster Näherung linear, so daß sich bei dieser Auftragung die Variation des Hintergrundleitwerts weitgehend herausmittelt.

Entsprechende Auswertungen sind für die beiden Kontakte, deren grobe Kennlinien mit Nullpunktsanomalie in Abb. 12 dargestellt sind, durchgeführt worden. Das Ergebnis zeigt Abb. 30. Aus dieser ist zu erkennen, daß die Spannungsabhängigkeit des Leitwerts über einen begrenzten Spannungsbereich einer $\sqrt{U}$-Proportionalität folgt. In der Darstellung wurden die Ordinatenskalen jeweils so normiert, daß die lineare Extrapolation des $\sqrt{U}$-proportionalen Bereichs die Ordinatenskala in der 1 schneidet. Aus den Steigungen dieser Geraden wurde der Parameter Δ für den Tantalkontakt zu ~ 0.4 eV und für den Niobkontakt zu ~ 0.2 eV bestimmt. Mit den aus Bandstrukturrechnungen für Niob und Tantal bekannten Werten für N(o) und v_F (siehe Tab. 3) kann man über die Gl. (5.6) die mittleren freien Weglängen berechnen.

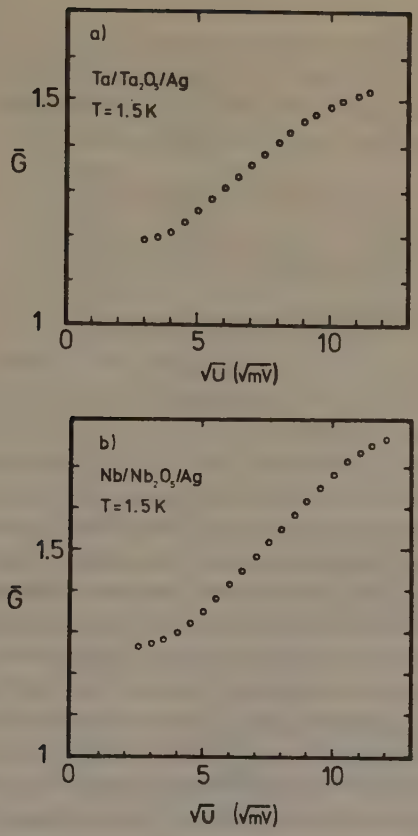


Abb. 30 Mittelwert $\bar{G}$ der differentiellen Leitwerte $\hat{G}(U)$ und $\hat{G}(-U)$ als Funktion von $\sqrt{U}$. Die Ordinatenskala wurde so normiert, daß die lineare Exprapolation des $\sqrt{U}$-proportionalen Verlaufs der $\bar{G}(\sqrt{U})$-Kurve die Ordinate in der 1 schneidet.

a) $Ta/Ta_2O_5/Ag$ Kontakt

b) $Nb/Nb_2O_5/Ag$ Kontakt

Tabelle 3

	v_F (m/s)	N(o) ($cm^{-3}eV^{-1}$)	Ref.
Nb	0.62×10^6	8.1×10^{22}	[78]
Nb	0.61×10^6	-	[79]
Ta	-	7.2×10^{22}	[78]
Ta	0.67×10^6	-	[79]

Auflösen der Gl. (5.6) nach l und Einsetzen der aus Tab. 3 zu entnehmenden Werte ergibt: l = 0.26 Å für Nb und l = 0.32 Å für Tantal. Da man selbst für ein strukturell-amorphes Metall freie Weglängen mindestens von der Größenordnung atomarer Abstände erwartet, sind die erhaltenen Werte um mindestens eine Größenordnung zu klein. Das diskrepante Ergebnis kann jedoch auf eine offensichtliche Überschätzung der durch die hohe Zustandsdichte N(o) bedingten starken Abschirmung des Coulombpotentials zurückzuführen sein. Dies ist qualitativ wie folgt zu begründen: Da in Metallen der Ausgleich von Ladungsdichteschwankungen durch Diffusion erfolgt, sind an der Abschirmung der Coulombwechselwirkung zwischen den Elektronen nur bewegliche (freie) Elektronen beteiligt. In Übergansmetallen sind allerdings nicht alle Valenzelektronen beweglich. Bedingt durch die Lage der Fermigrenze im Bereich schmaler d-Bänder sind die Elektronen zu einem gewissen Anteil lokalisiert. Der tatsächlich in Gl. (5.7) einzusetzende Wert für N(o) muß demnach kleiner sein, als der in Tab. 3 angegebene. Es gibt Modelle, die eine Abschätzung des 'Lokalisierungsgrades' der Elektronen in Übergangsmetallen ermöglichen, wonach dann durch die Angabe einer Zustandsdichte $N_s(o)$ nur der Anteil 'freier' Elektronen berücksichtigt wird. Ergebnisse solcher Berechnungen, die unter weitgehender Berücksichtigung aktueller elektronischer Strukturen für die Übergangsmetalle durchgeführt wurden, sind einem Buch von Harrison [77] zu entnehmen. Da eine Beschreibung

des theoretischen Hintergrunds zur Berechnung von $N_s(o)$, wie sie im Rahmen der vorliegenden Arbeit überhaupt nur möglich ist, nichts über den bereits oben genannten qualitativen Befund hinausgehendes ergeben würde, sollen hier nur die Ergebnisse für Niob und Tantal angegeben werden:

$N_s(o) = 7.3 \times 10^{21}\ cm^{-3}eV^{-1}$ für Niob

$N_s(o) = 7.8 \times 10^{21}\ cm^{-3}eV^{-1}$ für Tantal

Berücksichtigt man bei der Berechnung der mittleren freien Weglängen anstelle der Werte N(o) aus Tab. 3 die obigen, so erhält man:

$l = 1.3$ Å für Niob

$l = 1.4$ Å für Tantal

Die damit abgeschätzten freien Weglängen l sind von der Größenordnung atomarer Abstände. Wenn man noch die Möglichkeit von Lokalisierungseffekten berücksichtigt, die in die Herleitung von Gl. (5.6) nicht eingehen und nach der verallgemeinerten Theorie von McMillan zu einer gleichzeitig mit l erfolgenden Abnahme von N(o) führen, so kann man aufgrund dieses Resultats jedenfalls nicht ausschließen, daß in der Niob- bzw. Tantalelektrode das singuläre Verhalten der Zustandsdichte in der beobachteten Stärke bereits allein aufgrund der gestörten Gitterstruktur auftritt.

5.4 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die elektronischen Eigenschaften von Niobpentoxid und Tantalpentoxid in Metall/Oxid/Metall Tunnelkontakten untersucht, die nach zwei verschiedenen Präparationsverfahren, thermische Oxidation bei Raumtemperatur an Luft oder Plasmaoxidation der Niob- bzw. Tantaloberfläche, hergestellt wurden. Als Gegenelektrodenmetall diente ausschließlich Silber. Von diesen $Nb/Nb_2O_5/Ag$ und $Ta/Ta_2O_5/Ag$ Tunneldioden wurde der differentielle Widerstand als Funktion der Spannung gemessen.

Die Ergebnisse dieser Messungen waren sowohl bezüglich der verschiedenen Präparationsverfahren wie auch für die beiden Basismetalle Niob und Tantal unterschiedlich. Die Kennlinien der Kontakte mit thermisch gebildeter Oxidschicht zeigten eine, teilweise stark ausgeprägte, Abhängigkeit von der Polarität: Während beim Anliegen positiver Spannungen an der Basismetallelektrode (Tantal oder Niob) stets ein nichtlinearer Anstieg des Leitwerts mit zunehmender Spannung erfolgte, wurde bei negativer Spannung häufig ein ohm'sches Verhalten gemessen. Die Kennlinien plasmaoxidierter Kontakte waren stets symmetrisch, der Anstieg des Leitwerts stets nichtlinear.

Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung der Möglichkeit, die Kennlinien der Tunnelkontakte auf der Grundlage einfacher Modellvorstellungen zu verstehen. Dabei ergab sich als wesentlichstes Ergebnis der Arbeit, daß eine starke Polaritätsabhängigkeit von Tunnelleitwerten, wie bei einigen Kontakten gemessen, überhaupt nur zu verstehen ist, wenn man die Bandstruktur des Isolators, d.h. das Verschwinden der Dämpfung der Wellenfunktion an beiden Rändern der Energielücke berücksichtigt. Unter Berücksichtigung dieses Zwei-Band Charakters des Isolators konnte gezeigt werden, daß die Variation des Hintergrundleitwerts, das ist der Tunnelleitwert auf einer groben Spannungsskala von typisch 1 V, bereits durch das eindimensionale Modell einer trapezförmigen Potentialbarriere erklärt werden kann. Diese Feststellung gilt

allerdings nicht für plasmaoxidierte Kontakte auf Niobbasis. Auf der Grundlage dieses Modells konnten charakteristische Ablösearbeiten für elektronische Anregungen aus den Metallelektroden in das Leitungsband des Isolators bestimmt werden.

Ferner wurde über zahlreiche verschiedene, dem Hintergrundleitwert quasi aufgesetzte Strukturen berichtet, die bereits von Messungen an anderen Tunnelkontakten bekannt waren, von deren Auftreten bei Kontakten mit Nb_2O_5 und Ta_2O_5 als Tunnelbarriere hier teilweise erstmals berichtet wurde. Neben charakteristischen Strukturen, die durch inelastische Tunnelprozesse unter Anregung von Molekülschwingungen bis zu Spannungen von 0.5 V auftraten, wurden zwei Anomalien gemessen, von denen die eine als Maximum des Tunnelleitwerts auf einer Millivoltskala um U = O erscheint und deren Erklärung durch Kondo-Streuung der Elektronen an lokalen magnetischen Momenten an der Metall-Isolator Phasengrenze bereits länger bekannt ist. Die zweite Anomalie, die sich als Minimum des Tunnelleitwerts ebenfalls bei U = O, jedoch auf einer Spannungsskala von typisch 0.1 V darstellt, wurde in dieser Arbeit im Zusammenhang mit neueren Theorien über Eigenschaften des Elektronengases in Metallen mit stark gestörter Struktur diskutiert. Im Zusammenhang mit einer quantitativen Betrachtung wurde gezeigt, daß die Anomalie bereits aufgrund einer durch die Oxidbildung stark gestörten Struktur der Niob- bzw. Tantaloberfläche, auf der sich die als Tunnelbarriere wirksame Oxidschicht befindet, zu verstehen ist.

Über die ursprüngliche Themenstellung hinaus wurden Messungen der Austrittsarbeit von saubereren Niob- bzw. Tantaloberflächen für verschiedene Kristallrichtungen und ihre Änderung während der Sauerstoffaufnahme durchgeführt. Die an den einkristallinen, kugelförmigen Proben durchgeführten Messungen zeigten, in Übereinstimmung mit ähnlichen, bereits aus der Literatur bekannten Ergebnissen, eine starke Anisotropie der Austrittsarbeit und ebenfalls ein von der Kristallrichtung abhängiges Oxidationsverhalten. Die bei der Oxidation gemessenen Änderungen der Austrittsarbeit stimmen in Vorzeichen und nähe-

rungsweise auch im Betrag mit den im Rahmen des Zwei-Band Modells für die asymmetrischen Kennlinien bestimmten Kontaktpotentialen überein.

Zusammenfassend kann aufgrund der Ergebnisse dieser Arbeit folgendes gesagt werden: Sowohl Niobpentoxid als auch Tantalpentoxid sind zwar prinzipiell für die Verwendung als Tunnelbarrieren in MOM-Tunnelkontakten geeignet, jedoch hängen wegen der z.B. gegenüber dem Al_2O_3 wesentlich kleineren Energielücke ihre Eigenschaften und damit die Eignung als Tunnelbarrieren wesentlich empfindlicher von den Präparationsbedingungen ab, als etwa beim Al_2O_3. Während das Nb_2O_5 bereits bei geringen stöchiometrischen oder strukturellen Störungen seine 'guten' Eigenschaften als Tunnelbarriere verliert, nimmt das Ta_2O_5 mit seiner etwas größeren Energielücke eine gewisse Zwischenstellung ein. Als solches ist es damit besonders dazu geeignet, den Einfluß unterschiedlicher Präparationsbedingungen auf die elektronischen Eigenschaften eines MOM-Kontakts systematisch zu untersuchen.

Literaturverzeichnis

1) J. Bardeen, Phys. Rev. Lett. 6, 57 (1961)
2) J.G. Simmons, J. Appl. Phys. 34, 1793 (1963)
3) J.G. Simmons, J. Appl. Phys. 34, 2581 (1963)
4) A. Zawadowski, Phys. Rev. 163, 341 (1967)
5) J.A. Appelbaum u. W.F. Brinkmann, Phys. Rev. B2, 907 (1970)
6) C. Caroli, R. Combescot, P. Nozieres u. D. Saint-James, J. Phys. C: Solid St. Phys. 4, 916 (1971)
7) K.H. Gundlach u. J. Kadlec, Sol. St. Electr. 16, 787 (1973)
8) K.H. Gundlach, J. Appl. Phys. 44, 5005 (1973)
9) J. Richter u. P. Seidel, Phys. Stat. Sol. A 46, K25 (1978)
10) T.E. Feuchtwang, Phys. Rev. B 20, 430 (1979)
11) M. Cini, Phys. Rev. B 22, 5887 (1980)
12) Ausführliche Darstellungen mit zahlreichen Einzelzitaten sind z.B. folgenden Literaturstellen zu entnehmen:
    (a) C.B. Duke, Tunneling in Solids, Academic Press, New York (1969);
    (b) 'Tunneling Phenomena in Solids', Plenum Press New York (1969) (Ed. E. Burstein und S. Lundquist);
    (c) E.L. Wolf, Solid State Phys. 30, (1975) mit 271 Refs.;
    (d) 'Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy', Springer Series in Solid-State Sciences 4, Springer-Verlag, New York 1978 (Ed. T. Wolfram).
    (e) E.L. Wolf, Rep. Prog. Phys. 41, 1439 (1978)
13) S.R. Pollack und C.E. Morris, J. Appl. Phys. 35, 1503 (1964)
14) J.M. Rowell, Tunneling Phenomena in Solids, E. Burstein und S. Lundquist, Eds. (Plenum Press, Inc., New York, (1969)
15) W.F. Brinkmann, R.C. Dynes und J.M. Rowell, J. Appl. Phys. 41, 1915 (1970)
16) H. Albrecht, G. Keller und F. Thieme, Surf. Sc. 69, 677 (1977)
17) G. Keller und F. Thieme, Thin Solid Films 55, 179 (1978)
18) R. Magno u. J.G. Adler, Surf. Sc. 77, L250 (1978)
19) (a) M.K. Konkin und J.G. Adler, J. Appl. Phys. 50, 8125 (1979)
    (b) M.K. Konkin und J.G. Adler, J. Appl. Phys. 51, 5450 (1980)

20) D.G. Walmsley; R.B. Floyd and W.E. Timms, Solid St. Commun. 22, 497 (1977)
21) R.B. Floyd und D.G. Walmsley, J. Phys. C: Solid State Phys. 11, 4601 (1978)
22) M.F. Muldoon, R.A. Dragoset und R.V. Coleman, Phys. Rev. B 20, 416 (1979)
23) R.A. Dragoset, E.S. Phillips und R.V. Coleman, Phys. Rev. B 26, 5333 (1982)
24) K.H. Gundlach und J. Hölzl, Surf.Sc. 27, 125 (1971)
25) (a) K. Gärtner, Dissertation Ruhr-Universität Bochum 1974
(b) K. Gärtner, Z. Naturforsch. 31 A, 858 (1976)
26) R.F. Broom, R.B. Laibowitz, Th.O. Mohr und W. Walter, IBM J. Res. Develop. 24, 212 (1980)
27) W. Buckel, 'Supraleitung Grundlagen und Anwendungen', Physik Verlag Weinheim (1977)
28) J.M. Rowell in Ref 12) (b)
29) J.A. Appelbaum, Phys. Rev. Lett. 17, 91 (1966)
30) H.R. Zeller u. I. Giaever, Phys. Rev. 181, 789 (1969)
31) B.L. Altshuler u. A.G. Aronov, Sol. St. Commun. 30, 115 (1979)
32) W.L. McMillan, Phys. Rev. B 24, 2739 (1980)
33) R.C. Jaclevic u. J. Lambe, Phys. Rev. Lett. 17, 1139 (1966)
34) W.L. McMillan u. J.M. Rowell, Phys, Rev. Lett. 14, 108 (1965)
35) P. Townsend u. I. Sutton, Phys. Rev. 128, 591 (1962)
36) C.A. Neugebauer u. R.A. Ekvall, J. Appl. Phys. 35, 547 (1964)
37) A.F.G. Wyatt, Phys. Rev. Lett. 13, 160 (1964)
38) M.L.A. Mc Vicar u. R.M. Rose, J. Appl. Phys. 39, 1721 (1968)
39) (a) L.Y.L. Shen, Phys. Rev. Lett. 24, 1104 (1970)
(b) L.Y.L. Shen, AIP Conf. Proc. 4, (1971) Ed. D.H. Douglass
40) M.H. Frommer, I. Bostock, K. Aggeman, R.M. Rose u. M.L.A. McVicar, Sol. St. Commun. 13, 1357 (1973)
41) B. Robinson, T.H. Geballe u. J.M. Rowell, in 'Superconductivity in d- and f-Band Metals', AIP New York (1976) (Ed. D.H. Douglass)

42) (a) J.M. Rowell, M. Gurvitch u. J. Geerk, Phys. Rev. B 24, 2278 (1981)
(b) J. Geerk, M. Gurvitch, D.B. McWhan u. J.M. Rowell, Physica B u. C, 109-110, 1775 (1982)
43) K. Gärtner u. A. Hahn, Z. Naturforsch. 31A, 861 (1976)
44) H. Ekrut u. A. Hahn, J. Appl. Phys. 51, 1686 (1980)
45) W. Franz in Handbuch der Physik, Encyclopedia of Physics, Springer-Verlag, Berlin 1956, Ed. S.Flügge
46) E.O. Kane u. E.I. Blount in Ref. 12) (b)
47) z.B. G.H. Parker u. C.A. Mead, Phys. Rev. Lett. 21, 605 (1968)
48) N.D. Lang u. W. Kohn, Phys. Rev. B3, 1215 (1971)
49) M. Brunner, Diplomarbeit Ruhr-Universität Bochum 1980
50) J.G. Adler u. J. Jackson, Rev. Sc.Instr. 37, 1046 (1966)
51) M. Westphal, Dissertation Ruhr-Universität Bochum 1979
52) A. Hahn, H. Ekrut u. M. Westphal, Phys. Rev. B 26, 138 (1981)
53) J.A. Appelbaum, Phys. Rev. Lett. 17, 91 (1966)
54) A.F.G. Wyatt, Phys. Rev. Lett. 13, 401 (1964)
55) R.C. Jaclevic u. J. Lambe, Phys. Rev. Lett. 17, 1139 (1966)
56) Lord Kelvin, Phil. Mag. 46, 82 (1898)
57) O.D. Protopopov u. J.V. Strigushchenko, Fiz. Tverd. Tela 10, 943 (1968) Sov. Phys. Solid State 10, 747 (1968)
58) R.P. Leblanc, B.C. Vanbrugghe u. F.E. Girouard, Can. J. Phys. 52, 1589 (1974)
59) R. Pantel, M. Bujor u. J. Bardolle, Surf. Sc. 62, 589 (1977)
60) O.D. Protopopov, E.V. Mikheeva, B.N. Sheinberg u. G.N. Shuppe, Fiz. Tverd. Tela 8, 1140 (1966); Sov. Phys. Solid State 8, 909 (1966)
61) D.L. Fehrs u. R.E. Stickney, Surf. Sc. 8, 267 (1967)
62) B.J. Hopkins u. M. Ibrahim, Vacuum 23, 135 (1973)
63) H. Stenzel, Diplomarbeit Ruhr-Universität Bochum 1982
64) a) L. Young, Anodic Oxide Films, Academic, New York 1961;
b) J.H. Thomas III, J. Appl. Phys. 45, 5349 (1974)

65) G. Dearnaley, A.M. Stoneham u. D.V. Morgan, Rep. Prog. Phys. 33, 1129 (1970
66) M. Krause, Dissertation, TH Stuttgart (1960)
67) A.T. Fromhold, 'Theory of Metal Oxidation I', North Holland (1976)
68) N. Cabrera u. N.F. Mott, Rep. Prog. Phys. 12, 163 (1948/49)
69) W. Schwarz, KfK 2913 (Kerforschungszentrum Karlsruhe, 1980)
70) D.M. Smyth u. T.B. Tripp, J. Electroch. Soc. 113, 1048 (1966)
71) M. Brunner, unveröffentlicht
72) A. Hahn, M. Brunner u. H. Ekrut, Thin Solid Films 102, (1983)
73) T.E. Feuchtwang. D. Paudyal u. W. Pong, Phys. Rev. B 26, 1608 (1982)
74) E.L. Wolf, R.H. Wallis u. C.J. Adkins, Phys. Rev. B 12, 1603 (1975)
75) T. Will u. P. Escudero, J. Appl. Phys. 52, 1405 (1981)
76) J.M. Rowell u. L.Y. Shen, Phys. Rev. Lett. 17, 15 (1966)
77) W.A. Harrison, 'Electronic Structure and Properties of Solids', W.H. Freeman a. Company, San Francisco 1980
78) L.F. Mattheiss, Phys. Rev. B 1, 373 (1970)
79) B. Chakraborty, W.E. Pickett u. P.B. Allen, Phys. Rev. B 14, 3227 (1976)

Herrn Professor Dr. A. Hahn, unter dessen Anleitung diese Arbeit entstand, danke ich für seine hilfreiche Unterstützung bei der Durchführung der Aufgabe, insbesondere für seine ständige Bereitschaft zur Diskussion und Mitwirkung an der Lösung aufgetretener Probleme.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei dem Leiter des Instituts für Werkstoffe der Elektrotechnik, Herrn Professor Dr. E. Kneller, daß er mir die Durchführung dieser Arbeit an seinem Institut ermöglichte.

Wichtig für die Durchführung der Arbeit war auch die kollegiale Zusammenarbeit mit allen früheren und jetzigen wissenschaftlichen und technischen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe. Dafür bedanke ich mich bei Herrn Dr. K. Gärtner, Herrn Dr. M. Westphal, Herrn Dipl.-Ing. M. Brunner, Herrn Dipl.-Phys. R. Küke und Herrn B. Müller. Aber auch bei allen anderen Kolleginnen und Kollegen des Instituts möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit bedanken.

Lebenslauf

16.08.48	geboren in Essen-Steele als Sohn des Horst Ekrut und seiner Ehefrau Elfriede, geb. Standt
Ostern 1955	Besuch der Volksschule Heggerfeld in Hattingen
Ostern 1960	Aufnahme in das Jungengymnasium Hattingen, Abitur 1969
Juli 1969	Grundwehrdienst bei der Bundeswehr
WS 1970/71	Beginn des Studiums im Fach Physik an der Ruhr-Universität Bochum, Diplom 1978
Januar 1979	Wissenschaftlicher Assistent m.d.V.b. am Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik der Ruhr-Universität Bochum
Dezember 1979	Wissenschaftlicher Assistent an demselben Institut
Familienstand	verheiratet, zwei Kinder